3 1761 07550527 1

BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

BEARBEITET VON

H. ALTENBURG-BASEL, I. BANG-LUND, K. BARTELT-PEKING, FR. BAUM-GÖRLITZ, C. BRAHM-BERLIN, W. CRAMER-EDINBURGH, K. DIETERICH-HELFENBERG, R. DITMAR-GRAZ, M. DOHRN-BERLIN, H. EINBECK-BERLIN, H. EULER-STOCKHOLM, E. ST. FAUST-WÜRZBURG, C. FUNK-LONDON, O. v. FÜRTH-WIEN, O. GERNGROSS-BERLIN, V. GRAFE-WIEN, O. HESSE-FEUERBACH, K. KAUTZSCH-BERLIN, FR. KNOOP-FREIBURG I. B., R. KOBERT-ROSTOCK, R. LEIMBACH-HEIDELBERG, J. LUNDBERG-STOCKHOLM, O. NEUBAUER-MÜNCHEN, C. NEUBERG-BERLIN, M. NIERENSTEIN-BRISTOL, O. A. OESTERLE-BERN, TH. B. OSBORNE-NEW HAVEN, CONNECT., L. PINCUSSOHN-BERLIN, H. PRINGSHEIM-BERLIN, K. RASKE-BERLIN, B. v. REINBOLD-KOLOZSVÁR, BR. REWALD-BERLIN, A. ROLLETT-SCHWANHEIM, P. RONA-BERLIN, H. RUPE-BASEL, FR. SAMUELY-FREIBURG I. B., H. SCHEIBLER-BERLIN, J. SCHMID-BRESLAU, J. SCHMIDT-STUTTGART, E. SCHMITZ-FRANKFURT A. M., M. SIEGFRIED-LEIPZIG, E. STRAUSS-FRANKFURT A. M., A. THIELE-BERLIN, G. TRIER-ZÜRICH, W. WEICHARDT-ERLANGEN, R. WILLSTÄTTER-ZÜRICH, A. WINDAUS-FREIBURG I. B., E. WINTERSTEIN-ZÜRICH, E. WITTE-BERLIN, G. ZEMPLÉN-SELMECZBÁNYA, E. ZUNZ-BRÜSSEL

HERAUSGEGEBEN VON

PROFESSOR **DR. EMIL ABDERHALDEN**

DIREKTOR DES PHYSIOLOG. INSTITUTES DER TIERÄRZTLICHEN HOCHSCHULE IN BERLIN

I. BAND, 2. HÄLFTE

ALKOHOLE DER AROMATISCHEN REIHE, ALDEHYDE, KETONE, SÄUREN, HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

138323
3 | 5 | 16

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1911

QP
512
A33
Bd.1
Hälfte 2

Alkohole der aromatischen Reihe.

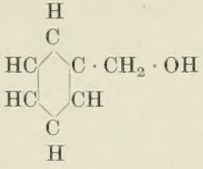
Von

Ludwig Pincussohn-Berlin.

Benzylalkohol (Phenmethylol).

Mol.-Gewicht 108,06.
Zusammensetzung: 77,73% C, 7,46% H, 14,81% O.

$$C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH.$$



Vorkommen: Im Perubalsam in geringer Menge in freiem Zustand („Peruvin")[1], in der Hauptsache gebunden, und zwar an Benzoesäure oder an Zimtsäure. In verschiedenen Produkten überwiegt der eine oder der andere Ester[2][3][4]. Im Tolubalsam nicht in freiem Zustande, sondern ebenfalls an Benzoesäure oder Zimtsäure gebunden. Meist prävaliert hier, wie beim Perubalsam, der Benzoesäureester[5][6][7]. An Zimtsäure gebunden im flüssigen Storax[8], ferner im ätherischen Öl der Jasminblüten im freien Zustande (6%) und als Acetat (65%)[9]. Im ätherischen Öl der Akazienblüten[10]. Im Ylang-Ylangöl von den Philippinen[11], im ätherischen Tuberosenöl frei und gebunden, besonders als Benzoesäure-Benzylester[12]. Frei im Kirschlorbeeröl[13]. Im ätherischen Öl der Hyacinthen frei und als Benzoat[14].

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Benzoe[15]. Durch Reduktion von Benzaldehyd mit alkoholischem Kali[16] oder mit Natriumamalgam und Wasser[17]. Bei der

---

[1]) Scharling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 230 [1850]; **97**, 168 [1856].

[2]) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 208 [1858]; **109**, 255 [1859]; **152**, 129 [1869]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 180 [1869].

[3]) Strecker, Liebigs Jahresber. **1868**, 566.

[4]) Tschirch, Die Harze **1906**, 131ff.

[5]) Busse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 830 [1876].

[6]) Tschirch u. Oberländer, Archiv d. Pharmazie **232**, 559 [1894].

[7]) Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 324 [1839]; Annales de Chim. et de Phys. [2] **70**, 180 [1839]. — Plantamour, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 341 [1839]. — Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 71 [1856]; **64**, 372 [1847]; Liebigs Jahresber. **1847/48**, 736.

[8]) Laubenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 289 [1872].

[9]) Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 771 [1899].

[10]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 241 [1903].

[11]) R. F. Bacon, The philippine Journ. of science **3**, 65; nach Chem. Centralbl. **79**, II, 945 [1908].

[12]) A. Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1465 [1903].

[13]) Ernst Schmidt, Pharmaz. Chemie **1896**, II, 952.

[14]) Enklaar, Chemisch Weekblad **7**, 1 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 646.

[15]) Jacobsen, Archiv d. Pharmazie **222**, 366 [1884].

[16]) Cannizzaro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 129 [1853].

[17]) Friedel, Liebigs Jahresber. **1862**, 263.

Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Benzoesäure[1]). Aus Benzylchlorid: 1. durch Behandeln mit Kaliumacetat und Zerlegen des gebildeten Benzylacetates mit alkoholischem Kali[2]); 2. durch Erhitzen desselben mit 10 T. Wasser und 3 T. frischgefälltem Bleioxyd[3]) oder durch längeres Kochen mit 30 T. Wasser[4]); 3. durch mehrstündiges Kochen von Benzylchlorid mit 10 proz. Pottaschelösung[5]). Durch elektrolytische Reduktion der Benzoesäure[6]) mit einer Ausbeute von 85% oder von Benzoesäureestern[7]).

Darstellung: Perubalsam wird mit dem vierfachen Volumen Kalilauge (spez. Gew. 1,3) so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten wird abgepreßt, und der abkolierte Teil anhaltend mit Wasser destilliert. Hierbei geht die größte Menge des Benzylalkohols milchig über; der Rest wird aus dem wässerigen Destillat durch Ausschütteln mit Äther gewonnen[8]). — 10 T. Bittermandelöl werden mit 9 T. Kaliumhydrat in 6 T. Wasser bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt und stehen gelassen. Nach einem Tag wird so viel Wasser zugesetzt, daß das ausgeschiedene Kaliumbenzoat gerade gelöst ist. Die Lösung wird dann mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung direkt, ohne vorherige Entwässerung, destilliert[9]). — Durch elektrolytische Reduktion von Estern der Benzoesäure[10]) unter Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure.

Bestimmung: Durch Überführung in Benzaldehyd mit verdünnter Säure oder bei Zugabe von Platinmohr durch Stehenlassen an der Luft. Durch Einleiten von Borchlorid, wobei unter lebhafter Entwicklung von Salzsäuregas Benzylchlorid auftritt[11]). Durch Schütteln mit Calciumchlorid in der Wärme, wobei das Kalksalz ausfällt[9]). Quantitativ ziemlich genau durch Überführung in Benzoesäure mit Kaliumpermanganatlösung[12]).

Physiologische Eigenschaften: Im Organismus entsteht aus Benzylalkohol Benzoesäure[13]). Ebenso wird Benzylalkohol durch gewisse Organextrakte in Benzoesäure übergeführt[14]), durch frisches und faules Blut, auch mit Natriumcarbonatlösung bei Berührung mit Blutsauerstoff. Nach innerlicher Reichung von Perubalsam tritt im Harn Hippursäure auf[15]). Durch atmosphärischen Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser wird Benzylalkohol nicht angegriffen, er wird dagegen in Benzoesäure übergeführt, wenn er mit Natriumcarbonatlösung zusammen dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt wird. Leitet man Benzylalkohol zusammen mit sauerstoffhaltigem Blut durch die überlebenden Organe (Niere oder Lunge) von Hunden oder Schweinen, so tritt Oxydation zu Benzoesäure ein[16]). Auf den Eiweißumsatz sind kleine gereichte Dosen von Benzylalkohol unwirksam, größere bewirken eine Steigerung des Eiweißumsatzes[17]). Beim Frosch und beim Warmblüter vermag Benzylalkohol zentrale Lähmungserscheinungen hervorzurufen, erzeugt aber keine klonischen Zuckungen[18]). Benzylalkohol wurde von wachsenden Bohnen verhältnismäßig gut vertragen und langsam absorbiert[19]). Giftig gegen Sterigmatocystis nigra[20]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, Siedep. 92,6° bei 10 mm, 141,2° bei 100 mm, 189,0° bei 500 mm, 204,7° bei 760 mm[21]). Siede-

---

[1]) Herrmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 75 [1864]. — St. Langguth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2062 ff. [1905].
[2]) Cannizzaro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 246 [1855].
[3]) Lauth u. Grimaux, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 81 [1867].
[4]) Niederist, Annalen d. Chemie **196**, 353 [1879].
[5]) Meunier, Bulletin de la Soc. chim. [2] **38**, 159 [1882].
[6]) C. Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1745 [1905].
[7]) C. Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3692 [1904].
[8]) Kachler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 514 [1869].
[9]) R. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2394 [1881].
[10]) C. Mettler, D. R. P. Kl. 120 Nr. 166 181, 16. Juli 1906.
[11]) Councler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 396 [1878].
[12]) Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 772 [1899].
[13]) Neumeister, Physiol. Chemie **1897**, 847.
[14]) A. Jaquet, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **29**, 386 [1892].
[15]) Wöhler u. Frerichs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 339 [1848].
[16]) O. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **14**, 288 [1881].
[17]) S. Jolin, Skand. Archiv f. Physiol. **1**, 442 [1889].
[18]) S. Baglioni, Zeitschr. f. allgem. Physiol. **3**, 313—358 [1904].
[19]) Ciamician u. Ravenna, Gazetta chimica ital. **38**, I, 682—697 [1908].
[20]) Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 389—391 [1904].
[21]) Kahlbaum, nach Beilstein **2**, 1048 [1896].

punkt 206,5° (korr.)[1]), Siedep. 204° (korr.)[2]), 205° bei 752 mm[3]). Spez. Gew. 1,0427 bei 19,8°/4°[4]). $D_4^4 = 1{,}0579$; $D_{15}^{15} = 1{,}0500$; $D_{25}^{25} = 1{,}0441$; $D_{50}^{50} = 1{,}0338$; $D_{100}^{100} = 1{,}0225$[5]). $D_4^0 = 1{,}0607$; $D_4^{25} = 1{,}0415$; $D_4^{50} = 1{,}0219$[6]). 100 T. Wasser lösen bei 17° 4 T. Benzylalkohol[7]). Spezifische Wärme, Verdampfungswärme[8]). Spezifische Wärme: Grenzen 20 bis 195°, Wert 0,5579; Verdampfungswärme: 98,46 cal., $\frac{M \cdot S}{T} = 22{,}22$[9]). Molekulares Brechungsvermögen = 53,30[4]). Molekulare Verbrennungswärme = 895,267 cal.[10]). Kryoskopisches Verhalten (Lösungsmittel Anilin): Konz. 0,7428 = molekulare Erniedrigung 58,104; Konz. 3,9558 = mol. Erniedrigung 55,080; Konz. 9,7829 = mol. Erniedrigung 48,708; Konz. 16,5955 = mol. Erniedrigung 42,984[11]). Dimethylanilin als Lösungsmittel: Konz. 0,6900 = mol. Erniedrigung 56,260, entsprechend dem Mol.-Gew. 111,1; Konz. 6,9815 = mol. Erniedrigung 40,824; Konz. 41,1066 = mol. Erniedrigung 25,056, entsprechend Mol.-Gew. 250[12]). Bei 0,99 g Substanz auf 100 g Lösungsmittel kryoskopisch ermitteltes Mol.-Gew. 106, abweichend von der Theorie —1,5%; 3,33 g Substanz auf 100 g Lösungsmittel: ermitteltes Mol.-Gew. 119, Abweichung von der Theorie +10%; 7,35 g auf 100 g Lösungsmittel: ermitteltes Mol.-Gew. 139, Abweichung von der Theorie +28,3%[13]). — Dampfspannungskurve: 1 mm 60,9—62°, 10 mm 92,6—93°, 50 mm 124,4°, 100 mm 141,2°, 300 mm 172,6°, 500 mm 189,0°, 760 mm 205,0—205,1°[14]). Ausdehnungsmodulus K = 0,000738[3]). Brechungsindices für die Linien C, D, F, G bei 21,5° 1,53500, 1,53987, 1,55228, 1,56298; bei 67,6° 1,51594, 1,52064, 1,53266, 1,54328[15]). Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption $\varepsilon = 10{,}6$, $\vartheta = 21$, $\varkappa = 0{,}19$[16]). $\varepsilon = 10{,}6$, $\varepsilon_\infty = 16{,}3$, $\varkappa = 0{,}19$, $\varkappa$ berechnet = 0,30[17]). — Magnetisches Brechungsvermögen 12,41 bei 18°[5]). — Benzylalkohol zersetzt sich in kupfernen, auf ca. 800° erhitzten Röhren unter schwacher Gasentwicklung und Bildung von Benzaldehyd, Benzol und Kohlenoxyd. Benutzt man ein Messingrohr, so erniedrigt sich die Zersetzungstemperatur, während die Menge des entstehenden Benzaldehyds vermehrt wird[18]).

Von verdünnter Salpetersäure wird Benzylalkohol zu Bittermandelöl oxydiert, durch Chromsäure wird er bis zur Benzoesäure oxydiert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140° wird Toluol gebildet[19]). Wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Zinkchlorid, Fluorbor) scheiden ein Harz von der Zusammensetzung $(C_{14}H_{12})_x$, eine amorphe, bernsteingelbe Substanz, ab[20])[21]). Bei hoher Temperatur wird dieser Körper auch durch Borsäureanhydrid erzeugt, bei 100—120° dagegen bildet sich Benzyläther. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht Benzylchlorid. Bei Destillation mit alkoholischer Kalilauge wird Toluol und Benzoesäure gebildet[22]). Läßt man Stickstofftrioxyd in Chloroform auf Benzylalkohol wirken, so wird zunächst Wasser abgegeben, und allmählich Benzaldehyd gebildet. Bei Behandlung mit Stickstofftetroxyd findet gleichfalls zunächst Wasserabspaltung, darauf Bildung von Benzaldehyd statt. Benzylalkohol verbindet sich mit Calciumchlorid; besonders beim Erwärmen tritt Abscheidung einer krystallinischen Verbindung auf[2]).

---

1) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 313 [1855].
2) R. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2394 [1881].
3) A. Piutti, Gazetta chimica ital. **36**, II, 364 [1906].
4) Eykmann, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 186 [1893].
5) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1198 [1896].
6) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 143 [1908].
7) R. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2395 [1881].
8) W. Louguinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
9) W. Louguinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **26**, 228 [1902].
10) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 4 [1887].
11) G. Ampola u. C. Rimatori, Gazetta chimica ital. **27**, I, 48 [1897].
12) G. Ampola u. C. Rimatori, Gazetta chimica ital. **27**, I, 60 [1897].
13) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 537 [1899].
14) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 583 [1898].
15) K. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 86—107 [1909].
16) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
17) Löwe, Wiedemanns Annalen **66**, 398 [1898].
18) Jpatjew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1047—1057 [1902].
19) Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1055 [1875].
20) Cannizzaro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 114 [1854].
21) Schickler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 372 [1896].
22) Cannizzaro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 253 [1854].

In Gegenwart von reduziertem Nickel bei Temperaturen von ca. 200° bildet sich aus Benzylalkohol Toluol und Hexahydrotoluol[1]). Durch Wirkung wasserabspaltender Metalloxyde (Aluminiumoxyd, blaues Wolframoxyd) erhält man aus Benzylalkohol ein gelblichbraunes Harz von der Zusammensetzung $(C_7H_6)n$[2]). Aus Benzylalkohol und Benzaldehyd entstand nach Belichtung während des ganzen Sommers (Bologna!) Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin, außerdem Harz. Auch auf Benzophenon wirkt Benzylalkohol durch den Einfluß des Lichtes reduzierend ein. Es bildet sich Benzopinakon, außerdem Harz, Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin[3]). Bei Gegenwart von Uransalzen bildet sich im Licht aus Benzylalkohol Benzaldehyd[4]). Benzylalkohol zeigt keine Phenolreaktionen.

Derivate.

Äther: Methylbenzyläther $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$. Entsteht aus Benzylchlorid, Kali und Methylalkohol[5]). Aus Benzylsulfid durch Behandlung mit Jodmethyl und Methylalkohol[6]). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 167—168°. Spez. Gew. 0,938—0,987 bei 19—20°[6]). Siedep. 170,5°[7]). $D_4^4 = 0{,}9805$; $D_{15}^{15} = 0{,}9711$; $D_{25}^{25} = 0{,}9643$.

Äthylbenzyläther $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Entsteht aus Benzylchlorid und alkoholischer Kalilauge[8]). Entsteht ferner beim Kochen von Benzylnitrosacetamid mit Alkohol bei Gegenwart von Pottasche neben anderen Produkten[9]). Aus benzylsulfonitrosaminsaurem Kalium[10]). Aus Nitrosobenzoylbenzylamin[11]). Öl von aromatischem Geruch. Siedep. 185°[8]). Mit Wasserdampf flüchtig. Durch Chlor wird der Äther in der Kälte in Salzsäure, Chloräthyl und Bittermandelöl gespalten. Bei Gegenwart von Jod erhält man Äthyljodid und gechlorte Benzaldehyde[12]).

Durch Einwirkung von Brom in der Kälte erhält man Bromwasserstoff, Äthylbromid, Bittermandelöl, Benzoylbromid und Benzylbromid[13]). Mit Phosphorpentoxyd und Benzol entsteht Äthylen und ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{12}$[14]). Beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd zerfällt der Äther in Äthylen und Anthracen.

Normalpropylbenzyläther $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$. Aus Benzylnitrosacetamid mit Propylalkohol in Gegenwart von Pottasche[9]). Flüssigkeit von angenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, ziemlich leicht flüchtig, vom Siedep. 196°.

Isobutylbenzyläther $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssigkeit vom Siedep. 211,5 bis 212,5° bei 743 mm[15])[16]).

Benzyläther des optisch aktiven ($[\alpha]_D = -4{,}5°$) Amylalkohols $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$. Siedep. bei 722,4 mm 231—232°. $D_4^{22} = 0{,}911$. $\alpha_D = -1{,}82$ bei 22°[17]).

Isoamylbenzyläther $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssigkeit vom Siedep. 236,5—237° bei 748 mm[15]).

Methylendibenzyläther $CH_2(OCH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus Dichlormethan und Natriumbenzylat beim Erhitzen im Rohr auf 150°[18]). Entsteht beim Erhitzen von Methylensulfat und Benzylalkohol[19]). Flüssigkeit oberhalb 360° siedend. Spez. Gew. 1,035 bei 20°.

---

[1]) Jpatjew, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **38**, 75—92; nach Chem. Centralbl. **1906**, II, 86—87.
[2]) Sabatier et Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 106—110 [1908].
[3]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1576 [1903].
[4]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 305 [1908].
[5]) Sintenis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 334 [1872].
[6]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [5] **10**, 23 [1877].
[7]) Perkin, Journ Chem. Soc. **69**, 1247 [1886].
[8]) Cannizzaro, Liebigs Jahresber. **1856**, 581.
[9]) Paal u. Apitzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 79 [1899].
[10]) Paal u. Lowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 879 [1897].
[11]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2645 [1898].
[12]) Sintenis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 331—333 [1872].
[13]) Paternò, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 288 [1872].
[14]) Schickler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 369 [1896].
[15]) Errera, Gazetta chimica ital. **17**, 197 [1887].
[16]) Claus u. Trainer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3006 [1886].
[17]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 305 [1896].
[18]) Arnhold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 201 [1887].
[19]) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 832 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1060 [1899].

Phenylbenzyläther $C_6H_5CH_2 \cdot OC_6H_5$. Entsteht aus Benzylchlorid und Phenolkalium bei 100° [1] [2]). Perlmutterglänzende Krystalle vom Schmelzp. 38—39°; Siedep. 286—287° [3]). Der Äther zerfällt bei Behandlung mit konz. Salzsäure bei 100° in Phenol und Benzylchlorid. Über Behandlung mit Sulfurylchlorid vgl. Peratoner [4]).

Pikrinsäurebenzyläther $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ bildet sich aus Silberpikrat und Benzyljodid [5]). Aus Benzol Prismen vom Schmelzp. 147°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Benzol. Fast farblose Platten aus Alkohol [6]). Schmelzp. 145° [7]).

Durch alkoholisches Ammoniak erfolgt leicht Spaltung in Benzylalkohol und Trinitranilin. Beim Kochen mit Eisessig bildet sich Benzylacetat.

Benzylkresyläther $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

o-Kresyläther. Flüssigkeit vom Siedep. 285—290°; in der Kälte nicht erstarrend [2]).

m-Kresyläther. Atlasglänzende Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp. 43°. Siedep. 300 bis 305°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol [2]).

p-Kresyläther. Sechsseitige, langgestreckte Säulen oder seidenglänzende Schüppchen. Schmelzp. 41°; in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich [2]).

Brenzcatechindibenzyläther $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus Brenzcatechin, Kalihydrat, Benzylbromid und Alkohol [10]). Gelbliche Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 61°.

Resorcinmonobenzyläther $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ OCH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Nicht krystallinisch erhalten [8]). In Äther, Benzol, Chloroform und Kalilauge löslich.

Resorcindibenzyläther $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus Alkohol kleine Tafeln vom Schmelzpunkt 76°. In Wasser und Kalilauge kaum löslich [8]).

Hydrochinonbenzyläther $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Bildet sich aus Hydrochinon und Benzylbromid in äquimolekularen Mengen bei Behandlung mit einem kleinen Überschuß von Kali in alkoholischer Lösung. Benzylarbutin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose und Hydrochinonbenzyläther [9]). Aus Wasser silberglänzende Schüppchen vom Schmelzp. 122—122,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Kalilauge.

Hydrochinondibenzyläther $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus Hydrochinon, Kaliumhydrat, 2 Mol. Benzylbromid und Alkohol [9]). Glänzende Tafeln vom Schmelzp. 130°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, zum Unterschied gegen den Monobenzyläther unlöslich in Kalilauge; auch schwerer als dieser in kaltem Alkohol löslich.

Benzyläther $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2O$. Bildet sich beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 120—125° [10]).

Bildet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Benzylalkohol zuerst mit Natrium und dann mit Benzylchlorid [11]). Stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0359 bei 16°. Siedep. 295 –298°. Beim Erhitzen über 315° zerfällt er in Bittermandelöl, Toluol, außerdem bildet sich etwas Harz von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$ [11]). Molekulares Brechungsvermögen 105,6 [11]). Spez. Brechungsvermögen bei 16° = 1,5525.

Phloroglucindibenzyläther $C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ (O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \end{matrix}$ entsteht aus Phloroglucin, Benzylchlorid und Kaliumhydrat. Schmelzp. 62—64°. In Kalilauge löslich [12]).

Phloroglucintribenzyläther $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_3$. Bildet sich aus Phloroglucin, Benzylchlorid und Kaliumhydrat. Im Gegensatz zum Dibenzyläther in Kalilauge unlöslich. Schmelzp. 39—41° [12]).

Benzylarabinosid $C_5H_9O_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Bildet sich beim Sättigen einer stark gekühlten Mischung von 5 g fein gepulverter Arabinose und 20 g Benzylalkohol mit gas-

[1]) Lauth u. Grimaux, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 81 [1867].
[2]) Städel, Annalen d. Chemie **217**, 40ff. [1883].
[3]) Sintenis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 337 [1872].
[4]) Peratoner, Gazetta chimica ital. **28**, I, 238 [1898].
[5]) Kumpf, Annalen d. Chemie **224**, 131 [1884].
[6]) Jackson u. Boos, Amer. Chem. Journ. **20**, 453 [1898].
[7]) Jackson u. Gazzolo, Amer. Chem. Journ. **23**, 394 [1900].
[8]) Schiff u. Pellizzari, Annalen d. Chemie **221**, 376—378 [1883].
[9]) Schiff u. Pellizzari, Annalen d. Chemie **221**, 369 [1883].
[10]) Cannizzaro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 115 [1854].
[11]) Löwe, Annalen d. Chemie **241**, 374 [1887].
[12]) Kaufler, Monatshefte f. Chemie **21**, 998 [1900].

förmiger Salzsäure[1]). Feine Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 172—173° (korr.), wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht löslich in der Wärme. Wird leicht durch warme verdünnte Säuren gespalten, nicht durch Invertin oder Brauereihefe.

Verbindungen des Benzylalkohols mit Säuren: Benzylhyponitrit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht bei Eintragen von trocknem, überschüssigem Silberhyponitrit in die ätherische Lösung von reinem Benzyljodid unter Kühlung[2]). Blättchen aus Ligroin, flüchtig, bei 43—45° schmelzend und dabei in Benzylalkohol, Benzaldehyd und Stickstoff zerfallend. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. Bei raschem Erhitzen auf 60° wie beim Reiben verpufft die Verbindung.

Benzylnitrit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. 10 g Benzylalkohol werden mit 60 ccm Wasser und 25 g 30 proz. Schwefelsäure gemischt, und unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit, in 100 ccm Wasser gelöst, tropfenweise zugefügt[3]). Wenig haltbares Öl. Schmelzp. 80—83° bei 35 mm.

Benzylnitrat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. Entsteht, wenn man 50 g Benzylchlorid im gleichen Volumen abs. Äthers mit 75 g gepulvertem Silbernitrat 20 Stunden in der Kälte stehen läßt und dann noch 5 Stunden auf 70—75° erhitzt[4]). Öl vom Siedep. 106° bei 20 mm. Bei 180—200° explosionsartige Zersetzung. Bei Destillation des Produktes gehen, unter stürmischer Entwicklung salpetriger Dämpfe, Bittermandelöl und Benzoesäure über[5]).

Benzylsulfat $C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot SO_3H$ entsteht beim Erhitzen von Methylensulfat mit Benzylalkohol[6]).

Kaliumsalz $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot SO_3K$. Nadeln, bei 100° beständig[6]). Tafeln vom Schmelzp. 233°[7]).

Bariumsalz $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3)_2 \cdot Ba + 2\,H_2O$. Nadeln aus wässeriger Lösung. Krystallisiert beim Ausscheiden aus Alkohol ohne Krystallwasser[6]).

Kupfersalz $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3)_2Cu + 4\,H_2O$[6]).

Arsenigsäuretribenzylester $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_3As$. Aus Arsentrichlorid und Natriumbenzoat[8]). Gelbes Öl vom Siedep. 200° bei 20 mm, zum Teil unter Zersetzung.

Arsenigsäurebenzylester. Darstellung durch Erhitzen von Benzylalkohol mit Arsentrioxyd in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem Kupfersulfat beschickten Soxhlet trägt, mit Ausbeute von 55—60%. Blaue Flüssigkeit vom Siedep. 255° bei 30 mm, bei —36° erstarrend; spez. Gew. 1,43. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigäther. Vermag noch große Mengen von Arsentrioxyd zu lösen[9]).

Dibenzylphosphat $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2OP \cdot OH$. Bildet sich durch Schütteln von Tribenzylphosphat mit konzentrierter, heißer, wässeriger Kalilauge[10]). In Wasser wenig lösliche, in Alkohol oder Äther leicht lösliche Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 78—79°.

Tribenzylphosphat $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3PO_4$. Aus einer ätherischen Lösung von Benzylchlorid mit trockenem Silberphosphat. Große flache Prismen vom Schmelzp. 64°[10]).

Ester: Ameisensäurebenzylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COH$ bildet sich aus 1,1 Mol.-Gew. gemischtem Ameisensäure-Essigsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Benzylalkohol bei einer Temperatur von höchstens 50°[11]). Angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 202—203° bei 747 mm. Spez. Gew. bei 23° 1,081.

Chlorameisensäurebenzylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot Cl$. Entsteht durch Einwirkung von Benzylalkohol auf Chlorkohlenoxyd bei —8°[12]). Stechend riechendes Öl vom Siedep. 103° bei 20 mm. Beim Erhitzen auf 100—155° geht der Körper unter Kohlensäureabspaltung in Benzylchlorid über.

---

[1]) E. Fischer u. Beensch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2482 [1894].
[2]) Hantzsch u. Kaufmann, Annalen d. Chemie **292**, 329 [1896].
[3]) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 755 [1901].
[4]) Nef, Annalen d. Chemie **309**, 171 [1899].
[5]) Brunner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1745 [1876].
[6]) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 832 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1060 [1899].
[7]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 49 [1901].
[8]) Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 622 [1895].
[9]) Lang, Mackey u. Gortner, Proc. Chem. Soc. **24**, 150—151 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 849.
[10]) Lossen u. Köhler, Annalen d. Chemie **262**, 211 [1891].
[11]) Béhal, Annales de Chim. et de Phys. [7] **20**, 421 [1900]; D. R. P. 115 334; Chem. Centralblatt **1900**, II, 1141.
[12]) Thiele u. Dent, Annalen d. Chemie **302**, 257 [1898].

Essigsäurebenzylester $C_6H_5CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ findet sich im Jasminblütenextrakt[1]), ferner als Hauptbestandteil im ätherischen Jasminblütenöl[2]). Bildet sich bei gemäßigter Oxydation von Toluol mit Kaliumpermanganat oder Chromtrioxyd in Eisessig[3]). Ferner bei der Destillation von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure.

Darstellung durch 20—30 stündiges Kochen von 150 g Benzylchlorid mit 110 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 g Eisessig[4]). Entsteht ferner durch Zusammenbringen von Benzylchlorid und Bleiacetat in Eisessig[5]). Über quantitative Bestimmung im Jasminblütenöl neben Benzylalkohol, Linalool, Linalylacetat mit Kaliumpermanganat vgl. Hesse und Müller[6]). Birnenartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 206°, spez. Gew. 1,0570 bei 16,5°[7]). Siedep. 215,5—216°, spez. Gew. bei 15° 1,062. Beim Erhitzen auf 160° mit abs. Alkohol und entwässertem Natriumacetat entsteht Benzylalkohol und Essigsäureäthylester, durch Einwirkung von Chlor bei 150—170° Benzoylchlorid und Acetylchlorid. Mit Brom bei niedriger Temperatur entsteht o- und p-Brombenzylbromid, bei höherer Temperatur bildet sich Benzoylbromid und Acetylbromid[4]).

Monochloressigsäurebenzylester $CH_2Cl \cdot COO \cdot CH_2C_6H_5$. Entsteht bei mehrtägiger Digestion gleicher Mengen Benzylalkohol und Monochloressigsäure und Einleitung gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung[8]). Dicke Flüssigkeit, bei 9 mm bei 147,5° siedend. Spez. Gew. bei 4° 1,2223. Molekulares Brechungsvermögen 78,98.

Dichloressigsäurebenzylester $CHCl_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht auf gleiche Weise wie der Monochloressigsäureester aus Benzylalkohol und Dichloressigsäure. Dicke Flüssigkeit von orangeartigem Geruch, bei 60 mm Druck bei 179° siedend. Spez. Gew. 1,3130 bei 4°. Molekulares Brechungsvermögen 87,62[8]).

Trichloressigsäurebenzylester $CCl_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Auf gleiche Weise aus Benzylalkohol und Trichloressigsäure entstehend. Dicke Flüssigkeit, bei 50 mm Druck bei 178,5° siedend. Spez. Gew. bei 4° 1,3887. Molekulares Brechungsvermögen 96,25[8]).

Propionsäurebenzylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Bei 220° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0360 bei 16,5°[7]). Bei Behandlung mit Natrium entsteht Natriumpropionat und Benzylpropionsäurebenzylester.

n-Buttersäurebenzylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Bei 238° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,016 bei 16°[7]).

Isobuttersäurebenzylester $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ $CH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Bildet sich durch Einwirkung von Bleiisobutyrat auf Benzylchlorid[5]). Flüssigkeit vom Siedep. 228° und spez. Gew. 1,0160 bei 18°[9]). Beim Erwärmen mit Natrium entsteht Benzyldimethylessigsäurebenzylester, Natriumisobutyrat, Toluol, Benzoesäure und ein Öl von der Formel $(C_{14}H_{16}O)_x$ mit Siedep. über 340°.

d-Valeriansäurebenzylester $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ $CH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Flüssigkeit vom Siedepunkt 246—250° bei 730 mm. Spez. Gew. bei 22°, bezogen auf Wasser von 4°, 0,982. $[\alpha]_D = +5{,}31$ bei 22°[10]).

Carbaminsäurebenzylester (Benzylurethan) $C{<}\begin{matrix} O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ O \\ NH_2 \end{matrix}$. Bildet sich beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140°[11]). Entsteht ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorameisensäurebenzylester[12]). Entsteht aus Benzylalkohol und Chlorcyan neben Dibenzylharnstoff[13]). Krystallisiert in großen Blättern vom

[1]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1588 [1900].
[2]) Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 565 ff. [1899].
[3]) Bödtker, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 851 [1901].
[4]) Seelig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 167 [1889]; D. R. P. 41 507.
[5]) Bodroux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 289 [1899].
[6]) Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 771 [1899].
[7]) Conrad u. Hodgkinson, Annalen d. Chemie **193**, 320 [1878].
[8]) Seubert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 282—283 [1888].
[9]) Hodgkinson, Annalen d. Chemie **201**, 168 [1880].
[10]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 297 [1896].
[11]) Campisi u. Amato, Liebigs Jahresber. **1871**, 732; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 412 [1871].
[12]) Thiele u. Dent, Annalen d. Chemie **302**, 258 [1898].
[13]) Cannizzaro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 518 [1870].

Schmelzp. 86° aus heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. Bei 220° zerfällt die Verbindung in Benzylalkohol und Cyanursäure. Unzersetzt destillierbar. Gibt ein rotes, sehr rasch schwarz werdendes Silbersalz[1]). Konz. Schwefelsäure zersetzt die Verbindung schon in der Kälte.

Thiocarbamidsäurebenzylester $NH_2 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht, wenn man eine Lösung von Benzylrhodanid in abs. Alkohol in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure sättigt und das Gemisch stehen läßt. Aus Benzol dünne, große, glänzende Tafeln vom Schmelzp. 125°, schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin[2]). Bei 200° zerfällt die Verbindung in Cyanursäure und Benzylmercaptan.

Benzylallophanat $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Bildet sich beim Einleiten von Cyansäuredampf in Benzylalkohol[3]). Krystallisiert in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 183° aus Wasser. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. Geht, mit wässerigem Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, in Biuret über.

Oxalsäuredibenzylester $\begin{matrix} COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Bildet sich aus Benzylchlorid und Silberoxalat[4]). Ferner beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Benzylalkohol[5]). Aus Alkohol Krystallschuppen vom Schmelzp. 80—81°, Siedep. bei 14 mm 235°. Leicht löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Brenztraubensäurebenzylester $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Brenztraubensäure und Benzylalkohol und nachfolgende Destillation im Vakuum[6]). Flüssigkeit, bei 36 mm bei 103—104° siedend, spez. Gew. 1,090 bei 14°. Der Ester eignet sich sehr gut zur Reinigung und Charakterisierung, indem man ihn in das gut krystallisierende und beständige Semicarbazon — $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ — überführt. Schmelzp. 176°, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, mäßig gut löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wird der Alkohol abgespalten[7]).

Bernsteinsäurebenzylester $\begin{matrix} (CH_2)_2 \\ \end{matrix}\begin{matrix} COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Aus bernsteinsaurem Silber und Benzylhalogen oder aus Succinylchlorid und Benzylalkohol. Flache Säulen vom Schmelzp. 49,5° aus Benzin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser[8]).

Dibrombernsteinsäurebenzylester $\begin{matrix} (CHBr)_2 \\ \end{matrix}\begin{matrix} COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Kurze, dicke Krystalle aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 92—93°, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Benzin und Eisessig[8]), verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Schwefelhaltige Derivate: Benzylrhodanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SCN$. Bildet sich aus Benzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium[9])[10]). Prismen vom Schmelzp. 41° nach Barbaglia, von 36—38° nach Henry. Unter geringer Zersetzung nach dem ersten Autor bei 230—235°, nach dem zweiten bei 256° siedend. Stark nach Kresse riechend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Bittermandelöl und Benzoesäure.

Benzylmercaptan, Phenmethylthiol, Benzylsulfhydrat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$. Entsteht aus Chlortoluol oder Bromtoluol und alkoholischem Kaliumsulfhydrat[11]). Unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,058 bei 20°, bei 194—195° siedend. An der Luft oxydiert sich die Verbindung langsam zu Benzyldisulfid; durch Gegenwart von

[1]) Ley u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1316—1319 [1902].
[2]) Werner, Journ. Chem. Soc. **57**, 292 [1890].
[3]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1573 [1889].
[4]) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 341—350 [1868].
[5]) Bischoff u. v. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3437—3442 [1902].
[6]) Simon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 483 [1895]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **9**, 502 [1896].
[7]) Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 984—985 [1904].
[8]) Meyer u. Marx, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2459—2471 [1908].
[9]) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 637 [1869].
[10]) Barbaglia, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 689 [1872].
[11]) Märcker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 75 [1865].

Ammoniak wird dieser Prozeß beschleunigt. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht in sehr heftiger Reaktion Bittermandelöl, Benzoesäure und Schwefelsäure.

Benzylmercaptanmethyläther $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 195—198°[1]).

Benzylmercaptanäthyläther $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. Sehr penetrant riechende Flüssigkeit vom Siedep. 214—216°[2]).

Arabinosebenzylmercaptal $C_5H_{10}O_4(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht bei 10 Minuten langem Schütteln von in Salzsäure gelöster Arabinose mit Benzylmercaptan. Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 144°. Löslich in 8 T. Alkohol[3]).

Rhamnosebenzylmercaptal $C_6H_{12}O_4(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht bei 10 Minuten langem Schütteln von in Salzsäure gelöster Rhamnose mit Benzylmercaptan. Schmelzp. 125°. Tafeln aus abs. Alkohol, in 10 T. abs. Alkohol löslich[3]).

Galaktosebenzylmercaptal $C_6H_{12}O_5(S \cdot CH_2C_6H_5)_2$. Entsteht bei 10 Minuten langem Schütteln von in Salzsäure gelöster Galaktose mit Benzylmercaptan. Schmelzp 130°. Löslich in 6 T. heißem Alkohol[3]).

Glykosebenzylmercaptal $C_6H_{12}O_5(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Bildet sich bei 1—1½stündigem Schütteln von 3 g Traubenzucker, die in 3 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 gelöst sind, mit 3 g Benzylmercaptan. Nadeln vom Schmelzp. 133° aus 50proz. Alkohol. Löslich in 8 T. kochendem Alkohol und in 50 T. siedendem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroin[3]).

Benzylthioglykolsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$. Entsteht aus Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge[4]). Entsteht aus Thioglykolsäure und Benzylchlorid in alkalischer Lösung[5]). Flache Täfelchen (6seitige Tafeln) aus kochendem Wasser. Schmelzp. 58—59—60°.

α-Benzylthiomilchsäure, α-Benzylsulfhydrylpropionsäure $CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Prismen vom Schmelzp. 73—74°, in Wasser und Äther unlöslich[6]).

Benzylcystein $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot COOH$. Bildet sich aus Cystein, Natronlauge und Benzylchlorid. Blätter, bei 215° unter Bräunung schmelzend. In Alkohol und Äther unlöslich[6]).

Benzylsulfid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S$. Entsteht aus Benzylchlorid und alkoholischem Schwefelkalium[7]). Aus Chloroform oder Äther rhombische Tafeln vom Schmelzp. 49°[8]). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. $D_{50}^{50} = 1{,}0712$. $D_{100}^{100} = 1{,}0634$. Molekulares magnetisches Drehungsvermögen 28,86 bei 50,8°[9]). Bei der Trockendestillation zerfällt Benzylsulfid in Stilben, Stilbensulfid, Dibenzyl, Thionessal, Tolallylsulfür und Toluol[8]). Kalte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 oxydiert zu Benzylsulfoxyd. Brom erzeugt schon in der Kälte Benzylbromid und Bromschwefel[10]).

Jodquecksilberverbindung $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S \cdot HgJ_2$. Aus Aceton hellgelbe Platten vom Schmelzp. 37—38°[11]).

Platobenzylsulfinsalze vgl. Blomstrand und Löndahl[12]).

Benzyldisulfid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_2$. Entsteht beim Erwärmen von Benzylidenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat[13]), neben Dithiobenzoesäure[14]). Entsteht ferner beim Stehen einer Lösung von Benzylmercaptan an der Luft, besonders bei Gegenwart von Ammoniak[7]). Zur Darstellung wird Benzylmercaptan mit einer ätherischen Bromlösung so lange versetzt, als noch Entfärbung eintritt[10]). Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 71 bis 72°, leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol[15]). Bei der Destillation entstehen dieselben Zersetzungsprodukte wie aus Benzylsulfid. Salpetersäure oxydiert die Verbindung zu Benzoesäure und Thiobenzoesäure. Blau-

[1]) Obermeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2926 [1887].
[2]) Märker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 89 [1866].
[3]) Lawrence, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 551—552 [1896].
[4]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1641 [1879].
[5]) Andreasch, Monatshefte f. Chemie **18**, 88 [1897].
[6]) Suter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 578 [1895].
[7]) Märker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 86—88 [1865].
[8]) Forst, Annalen d. Chemie **178**, 371—377 [1875].
[9]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1244 [180.].
[10]) Märker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 86—87 [1866].
[11]) Smiles, Journ. Chem. Soc. **77**, 164 [1900].
[12]) Blomstrand u. Löndahl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 521 [1888].
[13]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 40 [1849].
[14]) Klinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 862 [1882].
[15]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 15 [1887].

säure, konz. Salzsäure und Kalilauge sind ohne Wirkung, ebensowenig Acetylchlorid und Jod[1]. Bei der Kalischmelze wird Benzylmercaptan gebildet. Brom greift selbst bei einer Temperatur von 100° nicht an[2]. Bei Erhitzung mit Wasser und Brom auf 130° entsteht Benzoesäure und Bromwasserstoff unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung[3]. Bei Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oberhalb 250° entsteht wenig Stilben[4].

Selencyanbenzyl $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeCN$. Entsteht in der Kälte aus Benzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium. Prismen von sehr widrigem Geruch vom Schmelzp. 71,5°, in warmem Alkohol und Äther leicht löslich[5].

Benzylselenid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Se$. Durch Behandlung einer alkoholischen Atznatronlösung mit Phosphorpentaselenid unter Abschluß von Luft und darauffolgendes Kochen mit Benzylchlorid[6]. Schwach riechende, lange Nadeln oder Prismen aus Alkohol vom Schmelzpunkt 45,5°, leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei gelindem Erhitzen mit starker Salpetersäure geht es in salpetersaures Benzylselenid über, kleine rhombische Krystalle, bei 88° schmelzend; fast unlöslich in Äther und Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

Benzyldiselenid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Se_2$. Entsteht beim Kochen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumdiselenid[6]. Aus Alkohol strohgelbe Schuppen (gelblichweiße) vom Schmelzp. 90°, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol. Wird an der Sonne rot. Bei der Verseifung des Selenacridonbenzyläthers — $C_{13}H_8NSe \cdot C_6H_5CH_2$ — mit konz. alkoholischer Kalilauge, entsteht Acridon und Benzyldiselenid, unter primärer Bildung von Benzylselenhydroxyd[7].

Benzylselenige Säure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeO \cdot OH$. Entsteht beim Oxydieren von Benzyldiselenid mit starker Salpetersäure[6] bei gelinder Wärme. Nadeln vom Schmelzp. 85°, wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser. In Wasser ist das Bariumsalz sehr leicht löslich, das Bleisalz unlöslich.

Silbersalz $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeOOAg$. Haarförmige Krystalle, sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther[6].

Halogenierte Benzylalkohole: p-Chlorbenzylalkohol $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$. Es wird aus p-Chlorbenzylchlorid und alkoholischem Kaliumacetat p-Chlorbenzylacetat hergestellt, und dieses durch Erhitzen im Schießrohr mit Ammoniak auf 160° zerlegt[8]. Lange Spieße aus Wasser vom Schmelzp. 66—70,5°, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — **Äthyläther.** Siedep. 215—218°[9]; Siedep. 225 bis 227° bei 741 mm[10].

p-Dichlorbenzylalkohol $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2OH$. Aus Dichlorbenzylchlorid und Kaliumacetat wird Dichlorbenzylacetat hergestellt und dieses durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° zerlegt[8]. Aus heißem Wasser Nadeln vom Schmelzp. 77—78°. Entsteht bei der Reduktion von 2, 5-Dichlorbenzaldehyd mittels alkoholischem Kali, oder in besserer Ausbeute mit Natriumamalgam (4 proz.)[11]. — **Dichlorbenzylacetat** $C_9H_9O_2 \cdot C_7H_5Cl_2$. Siedep. 259°[8].

Tetrachlorbenzylalkohol $C_6HCl_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht frei beim Erhitzen von Tetrachlorbenzylchlorid mit Alkohol und Kaliumacetat auf 180°[8].

Pentachlorbenzylalkohol $C_6Cl_5CH_2 \cdot OH$. Bildet sich aus Pentachlorbenzylchlorid, Kaliumacetat und Alkohol bei 200°. Feine kurze Nadeln vom Schmelzp. 193°, unlöslich in Wasser und in kaltem abs. Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol.

o-Brombenzylalkohol $C_6H_4 \cdot Br \cdot CH_2 \cdot OH$. Abgeplattete Nadeln vom Schmelzp. 80°, mit Wasserdampf leicht flüchtig, wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht löslich in Ligroin, Alkohol und Äther[12].

m-Brombenzylalkohol. Entsteht beim Erhitzen von m-Brombenzylbromid mit Wasser auf 130°[13] im Rohr während 24 Stunden.

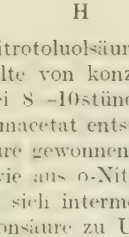
[1]) Klinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 10, 1878 [1877].
[2]) Märker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 86—87 [1866].
[3]) Blomstrand u. Löndahl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 521 [1888].
[4]) Busch u. Stern, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2150 [1896].
[5]) Jackson, Annalen d. Chemie **179**, 16 [1875].
[6]) Jackson, Annalen d. Chemie **179**, 8—15 [1875].
[7]) Edinger u. Ritsema, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 72—99 [1903].
[8]) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 341—350 [1868].
[9]) Sintenis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 335 [1872].
[10]) Errera, Gazetta chimica ital. **17**, 207—208 [1887].
[11]) Gnehm u. Bänziger, Annalen d. Chemie **296**, 73 [1897].
[12]) Jackson u. White, Amer. Chem. Journ. **2**, 316 [1880/81].
[13]) Jackson u. White, Liebigs Jahresber. **1880**, 481.

p-Brombenzylalkohol bildet sich aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Kaliumacetat und durch Zerlegen des gebildeten Brombenzylacetats durch Ammoniak. Entsteht bei anhaltendem Kochen von p-Brombenzylbromid mit Wasser[1]). Flache Nadeln vom Schmelzpunkt 75—77°[2]), sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, ganz leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ist langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Darstellung kann auch durch Verseifung des Acetats — farblose Prismen vom Schmelzp. 31°, hergestellt durch Kochen von 20 g p-Brombenzylbromid mit einer Lösung von 25 g Bleioxyd in 70 g Essigsäure — mit alkoholischer Kalilauge erfolgen[3]).

Äthyläther. Fruchtartig riechendes Öl, fast unzersetzt bei 243°, bei 729 mm siedend[4]).

p-Jodbenzylalkohol $C_6H_4J \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht entsprechend dem Brombenzylalkohol aus p-Jodbenzylbromid[5])[6]). Schuppen von unangenehmem Geruch, bei 71,8° schmelzend, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Nitroderivate: o-Nitrobenzylalkohol $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2OH$.



Entsteht beim Kochen von o-Uronitrotoluolsäure mit verdünnter Schwefelsäure[7]). o-Nitrobenzaldehyd wird schon in der Kälte von konz. Natronlauge in o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoesäure gespalten[8]). Bei 8—10stündigem Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit einer wässerigen Lösung von Natriumacetat entsteht das Acetat, aus dem der Alkohol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen wird[9]). Entsteht ferner aus o-Nitrobenzylamin mit salpetriger Säure[10]), sowie aus o-Nitrobenzaldehyd beim Stehenlassen mit Kalilauge[11]) (auch Darstellung). Bildet sich intermediär im Organismus nach Darreichung von o-Nitrotoluol, um dann mit Glucuronsäure zu Uronitrotoluolsäure gepaart zu werden; vgl. Jaffé[12]). Zur Darstellung werden 10 g o-Nitrobenzylchlorid mit 8 g geglühter Pottasche und 150 ccm Wasser 4 Stunden lang[13]), oder 1 T. o-Nitrobenzylchlorid mit 600 ccm Wasser und 3 T. Calciumcarbonat 6 Stunden gekocht[14]). Lange, feine Nadeln vom Schmelzp. 74°, bei schnellem Erhitzen verpuffend. In Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Kryoskopisches Verhalten vgl. Auwers[15]). o-Nitrobenzylalkohol zerfällt bei Destillation mit wässeriger Kalilauge in o-Nitrotoluol und o-Azooxybenzoesäure. Durch Einwirkung von Schwefelalkali entsteht o-Aminobenzaldehyd[16]). Bei Reduktion von o-Nitrobenzylalkohol in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Natronlauge entstehen außer o-Aminobenzylalkohol geringe Mengen von o-Aminobenzaldehyd, Spuren von Anthranil, ferner in größeren Mengen Indazyl-o-Benzylalkohol und Indazyl-o-Benzoesäure und Anthranilsäure[17])[18])[19]). Über Zersetzung des Nitrobenzylalkohols durch alkalische Flüssigkeiten vgl. Carré[20]). Durch

[1]) Jackson u. Lowery, Amer. Chem. Journ. **3**, 246 [1881/82].
[2]) Errera, Gazetta chimica ital. **18**, 238 [1888].
[3]) Bodroux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 289 [1899].
[4]) Errera, Gazzetta chimica ital. **17**, 209 [1887].
[5]) Mabery u. Jackson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 56 [1878].
[6]) Jackson u. Mabery, Amer. Chem. Journ. **2**, 251 [1880].
[7]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 55 [1878].
[8]) Friedländer u. Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2804 [1881].
[9]) Paal u. Bodewig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2962 [1892].
[10]) Eugen Fischer, D. R. P. 48 722.
[11]) Geigy u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2403 [1885].
[12]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 47 [1878]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1092 [1879].
[13]) Söderbaum u. Widmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3291 [1892].
[14]) Beck, Journ. f. prakt. Chemie [2] **47**, 400 [1893]. — Häussermann u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2445 [1892].
[15]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 537 [1899].
[16]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 106 509; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1084.
[17]) Freundler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 370 [1903].
[18]) Freundler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1425—1427 [1904].
[19]) Freundler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 876—882 [1904].
[20]) Carré, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1161—1171 [1905].

konz. Salpetersäure wird der Alkohol zu o-Nitrobenzaldehyd oxydiert[1]). Bei Belichtung in Benzollösung tritt Abscheidung eines hellen, bald braun werdenden, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlages auf; der amorphe Körper hat keinen festen Schmelzpunkt, beginnt sich bei 237° zu zersetzen, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin. Intermediär bildet sich bei der Lichtreaktion eine Nitrosoverbindung[2]). Ein Trennungsverfahren des Chlorbenzylalkohols und des o-Nitrobenzylalkohols beruht auf der durch die verschiedenen Siedepunkte (o-Chlorbenzylalkohol 230°, o-Nitrobenzylalkohol etwas über 270°) ermöglichten fraktionierten Destillation[3]).

Methyläther. Gelbliches, schwach nach Nitrobenzol riechendes Öl vom Siedep. 130 bis 132° bei 15 mm. $D_4^{15} = 1{,}2049$[4]).

Äthyläther. Gelbe, ölige Flüssigkeit vom Siedep. 167—172° bei 50 mm[4]). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

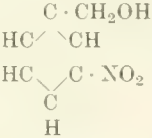
Phenyläther. Säulen vom Schmelzp. 63°. In heißem Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich, sehr leicht löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in kaltem Ligroin. Wird beim Stehen am Lichte bräunlich.

o-Nitrobenzylacetat. Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 35—36°[5]). Mäßig löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

o-Uronitrotoluolsäure $C_{13}H_{15}NO_9 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2O \cdot C_6H_9O_6$. Wenn man einem Hunde o-Nitrotoluol innerlich reicht, findet sich im Harn o-Nitrobenzoesäure und uronitrotoluolsaurer Harnstoff[6]), die Harnstoffverbindung einer gepaarten Glucuronsäure, die sich aus dem zuerst gebildeten o-Nitrobenzylalkohol bildet[6]). Zur Darstellung wird der Harn im Wasserbad verdampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Äther und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die o-Nitrobenzoesäure geht hierbei in den Äther über, während der uronitrotoluolsaure Harnstoff aus der wässerigen Schicht krystallisiert und durch Kochen mit Bariumcarbonat zerlegt wird. Das Filtrat vom Bariumniederschlag wird eingeengt, und die freie Säure daraus mit Alkohol gefällt. Die freie Säure bildet eine strahlig-krystallinische Masse, in Wasser und Alkohol spielend löslich. Die Lösung ist stark sauer, dreht nach links und reduziert schon bei schwachem Erwärmen Fehlingsche Lösung. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure findet stürmisches Entweichen von Kohlensäure statt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Verbindung in o-Nitrobenzylalkohol und eine sirupartige Säure.

Uronitrotoluolsaurer Harnstoff $CH_4N_2O \cdot C_{13}H_{15}NO_9 + 2^1/_2\,H_2O$. Lange Nadeln, unter Zersetzung bei 148—149° schmelzend, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther[6]).

m-Nitrobenzylalkohol $C_6H_4 \cdot NO_2CH_2OH$

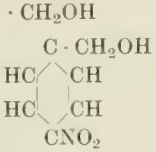


Entsteht durch Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit alkoholischem Kali[7]). Der Alkohol wird dargestellt, indem man unter Kühlung 2 T. m-Nitrobenzylaldehyd in eine Lösung von 1 T. Kaliumhydrat in 6 T. Wasser einträgt, über Nacht stehen läßt und dann mit Äther extrahiert[8]). Lange, rhombische Krystalle vom Schmelzp. 27°[9]), Siedep. 175—180° bei 3 mm Druck. Der Alkohol zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck. Über Reduktion zu m-Aminobenzylalkohol[10]) s. bei diesem.

[1]) Eugen Fischer, D. R. P. 48 722.
[2]) Sachs u. Hilpert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3425—3431 [1904].
[3]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 128 998; Chem. Centralbl. **1902**, I, 686.
[4]) Thiele u. Dimroth, Annalen d. Chemie **305**, 108ff. [1899].
[5]) Paal u. Bodewig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2962 [1892].
[6]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 47 [1878]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1092 [1879].
[7]) Grimaux, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 562.
[8]) Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2090 [1882].
[9]) Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2112 [1894].
[10]) Lutter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1065 [1897].

Äthyläther $C_6H_4NO_2 \cdot CH_2O \cdot C_2H_5$. Entsteht aus m-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Kali[1]). Im Kältegemisch krystallinisch erstarrend. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

p-Nitrobenzylalkohol $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2OH$



Durch Erhitzen des Acetats mit wässerigem Ammoniak auf 100°[2]). Ferner bei der Elektrolyse einer Lösung von 15 g p-Nitrotoluol in 80 g Eisessig, 15 g Vitriolöl und 7 g Wasser[3]). Zur Darstellung wird zu der heißen Lösung von 20 T. p-Nitrobenzylacetat in 40 T. Alkohol 35 T. 15proz. Natronlauge zugefügt, nach 5 Minuten rasch abgekühlt und in 200 T. Eiswasser gegossen. — Feine Nadeln vom Schmelzp. 93°, leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem löslich. Kryoskopisches Verhalten vgl. Edinger u. Ritsema[4]).

Beim Behandeln mit Benzol und Vitriolöl entsteht Dinitrodibenzylbenzol und p-Nitrodiphenylmethan. Bei Reduktion mit Zinkstaub und Wasser entsteht p-Aminobenzylalkohol. Durch Einwirkung von Schwefelalkali bildet sich p-Aminobenzaldehyd[5]).

Äthyläther. Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 24—25°, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin.

Phenyläther. Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 91°, wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig[6]).

Pikrinsäureäther $C_6H_4 \cdot CH_2(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Lange Nadeln oder Rhomben aus Benzol vom Schmelzp. 108°, spurenweise löslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig[6]). Alkoholisches Ammoniak zerlegt ihn schon in der Kälte in p-Nitrobenzylalkohol und Trinitranilin.

p-Nitrobenzylnitrat $C_6H_4(NO_2)CH_2 \cdot NO_3$. Feine Nadeln aus Wasser vom Schmelzpunkt 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° geht Salpetersäure fort.

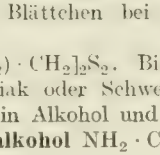
p-Nitrobenzylschwefelsäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Entsteht aus p-Nitrobenzylalkohol und konz. Schwefelsäure[7]). Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in ihre Komponenten.

p-Nitrobenzylacetat $C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)$. Aus Alkohol blaßgelbe, lange Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol. Schmelzp. 78°[2]).

p-Nitrobenzylmercaptan $C_6H_4(NO_2)CH_2 \cdot SH$. Entsteht aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Schwefelammonium[8]). Blättchen bei 140° schmelzend, löslich in Alkohol und Äther.

p-Nitrobenzyldisulfid $[C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2]_2S_2$. Bildet sich bei längerer Behandlung des p-Nitrobenzylmercaptans mit Ammoniak oder Schwefelammonium. Gelbe mikroskopische Krystalle vom Schmelzp. 89°, löslich in Alkohol und Äther[8]).

Aminoderivate: o-Aminobenzylalkohol $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.



Bildet sich beim Behandeln von o-Nitrobenzylalkohol mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung[9]). Entsteht ferner beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zink und Salzsäure. Zur Darstellung werden 60 g o-Nitrobenzylalkohol in 240 ccm Alkohol gelöst, dazu

---

[1]) Errera, Gazetta chimica ital. **18**, 238 [1888].
[2]) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 341—350 [1868].
[3]) Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 522 [1896].
[4]) Edinger u. Ritsema, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 72—99 [1903].
[5]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 106 509; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1084.
[6]) Kumpf, Annalen d. Chemie **224**, 104, 120 [1884].
[7]) Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 184 [1898].
[8]) Strakosch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 698 [1872].
[9]) Friedländer u. Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2109 [1882].

320 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 gegeben, und unter Kühlung nacheinander im Laufe von 2 Stunden 120 g Zinkstreifen eingetragen. Nach 4 Stunden ist die Reaktion beendet[1]). Aus Benzol Nadeln, aus Ligroin Blätter vom Schmelzp. 82°. Siedet unzersetzt bei 160° bei 5—10 mm Druck[2]). Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol entsteht Thiocumazon; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht ausschließlich o-Toluidin.

Methyläther. Farbloses, sich an der Luft rasch bräunendes Öl. Verharzt zum Teil bei Destillation unter Atmosphärendruck, noch leichter durch Säuren. Siedep. 227°, bei 30 mm 123—124°. $D_4^{17} = 1{,}0499$. Gibt die Chlorkalkreaktion des Anilins; vgl. Thiele und Dimroth[3]).

Äthyläther. Gelbliches Öl vom Schmelzp. 123—129° bei 25 mm. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, ebenso beim Kochen mit Säuren verharzend[3]).

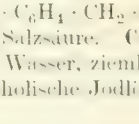
Phenyläther. Kleinkörnige Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 81—82°; in kaltem Alkohol schwer, in warmem leicht löslich[3]).

Aminobenzylacetat. Gelbes Öl[4]). $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$.

o-Acetaminobenzylalkohol $NH(C_2H_3O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Lange Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 114°[4]).

o-Aminobenzylmercaptan $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$. Das Hydrochlorid bildet Schuppen aus Amylalkohol, sehr leicht löslich in Wasser, bei 170—172° unter Zersetzung schmelzend[5]).

m-Aminobenzylalkohol $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$



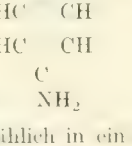
Entsteht aus m-Nitrobenzylalkohol durch Reduktion mit Zink und alkoholischer Salzsäure. Tafeln aus Benzol vom Schmelzp. 97°, an der Luft allmählich braun werdend. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Mineralsäuren, Alkohol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol[6]), sehr schwer in Ligroin.

Monoacetylderivat $C_9H_{11}O_2N$. Entsteht aus Aminobenzylalkohol durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 106—107°; in Alkohol und Säuren leicht, in Benzol schwer löslich[6]).

Diacetylderivat $C_{11}H_{13}O_3N$. Entsteht beim Erhitzen von m-Aminobenzylalkohol mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Benzol + Ligroin vom Schmelzp. 67°; sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin[6]).

m-Aminobenzylmercaptan $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$. Entsteht bei der Reduktion von m-Nitrobenzylmercaptan mit Zinn und Salzsäure. **Chlorhydrat** C_7H_9NSHCl bei 167° unter Zersetzung schmelzend, leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure. Schmeckt bitter mit brennendem Nachgeschmack. Alkoholische Jodlösung oxydiert zu 3,3′-Diaminodibenzyldisulfid.

p-Aminobenzylalkohol $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$



10 g p-Nitrobenzylalkohol werden allmählich in ein siedendes Gemisch aus 40 T. Zinkstaub, 4 T. Calciumchlorid und 200 T. Wasser eingetragen; das eine halbe Stunde gekochte und dann mit wenig Soda versetzte Gemisch wird filtriert und das Filtrat eingeengt[7]). Ferner durch

[1]) Gabriel u. Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3512 [1894].
[2]) Paal u. Laudenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2968 [1892].
[3]) Thiele u. Dimroth, Annalen d. Chemie **305**, 108ff. [1899].
[4]) Söderbaum u. Widmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1667 [1889].
[5]) Gabriel u. Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1026 [1895].
[6]) Lutter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1065 [1897].
[7]) O. u. G. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 880 [1895]; D. R. P. 83 544.

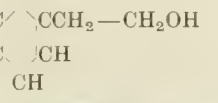
Reduktion von p-Nitrobenzylalkohol mit Eisensulfat und Alkali[1]). Blätter und Tafeln aus Benzol vom Schmelzp. 63—65°. Beim Erhitzen mit p-Nitrotoluol und Schwefelsäure entsteht Nitroaminobenzyltoluol[2]). Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildet sich p-Toluidin[1]).

Anhydro-p-Aminobenzylalkohol $(C_7H_7N)_x = \left(C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ CH_2 \end{matrix}\right)_x$. Darstellung s. Kalle & Co.[3])[4])[5])[6])[7]). Körnig krystallinische Masse vom Schmelzp. 214—216°, leicht löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Bei Kondensation mit aromatischen Aminen bilden sich Diphenylmethanderivate, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht 4,4′-Diaminodibenzyldisulfid. Bei Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht p-Toluidin.

Phenyläthylalkohol, Benzylcarbinol, Phenäthylol.

Mol.-Gewicht: 122,08.
Zusammensetzung: 78,64% C, 8,26% H, 13,10% O.

$$C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH.$$



Vorkommen: Findet sich in geringer Menge in dem durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Rosenöl, findet sich reichlich in den Ölen, die durch Extraktion oder Maceration frischer sowie welker Rosenblütenblätter gewonnen werden[8])[9])[10]).

Bildung: Entsteht aus dem Aldehyd der o-Toluylsäure $C_6H_5CH_2CHO$ mit Natriumamalgam[11]).

Zur **Darstellung** werden 50 g Phenylacetaldehyd mit 250 g Eisessig, 50 g Wasser und überschüssigem Zinkstaub 30 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Die wässerigen Destillate werden mit Natriumbicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der so erhaltene Essigsäurephenyläthylester wird verseift.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aromatisch riechendes Öl vom Siedep. 99 bis 101° bei 11 mm, Siedep. 221—222° bei 743 mm. Spez. Gew. bei 15° 1,0235[8]); 1,0337 bei 21°[11]). In verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich. Bei der Oxydation mit Chromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht hauptsächlich Phenylessigsäure-Phenyläthylester.

Derivate: Formiat. Siedep. 94° bei 9 mm.

Carbanilsäureester. Prismatische Krystalle, bei 80° schmelzend.

Acetat $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3$. Öl vom Siedep. 224°; spez. Gew. 1,0286[11]). Schmelzpunkt 232°, spez. Gew. bei 15° 1,038[8]).

Xylylalkohol.

Mol.-Gewicht 122,08.
Zusammensetzung: 78,64% C, 8,26% H, 13,10% O.

$$C_8H_{10}O = C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}.$$

Bildet sich bei Destillation von Aloe mit Kalk[12]). Flüssigkeit, die in Alkali löslich ist und daraus durch Säuren ausgefällt wird. Der Körper ist noch nicht näher aufgeklärt.

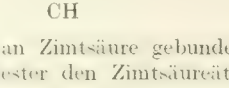
[1]) Thiele u. Dimroth, Annalen d. Chemie **305**, 108 ff. [1899].
[2]) Gattermann u. Koppert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2811 [1893].
[3]) Kalle & Co., D. R. P. 93 540.
[4]) Kalle & Co., D. R. P. 95 184; Chem. Centralbl. **1898**, I, 541.
[5]) Kalle & Co., D. R. P. 95 600; Chem. Centralbl. **1898**, I, 812.
[6]) Kalle & Co., D. R. P. 96 851; Chem. Centralbl. **1898**, II, 159.
[7]) Kalle & Co., D. R. P. 83 544.
[8]) von Soden u. Rojahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1723, 3063 [1900].
[9]) Walbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1904, 2299 [1900].
[10]) Walbaum u. Stephan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2302 [1900].
[11]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 373 [1876].
[12]) Rembold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 188 [1866].

Phenylpropylalkohol, Phenpropylol.

Mol.-Gewicht 136,10.

Zusammensetzung: 79,36% C, 8,89% H, 11,75% O.

$$C_9H_{12}O = C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH.$$



Vorkommen: Findet sich an Zimtsäure gebunden im Storax[1]), und zwar überwiegt hier der Zimtsäurephenylpropylester den Zimtsäureäthylester. Zimtsäurephenylpropylester findet sich weder im Tolubalsam noch im Perubalsam[2]). Sowohl orientalischer Styrax wie auch amerikanischer Styrax enthält den Zimtsäurephenylpropylester. Ferner fand sich Phenylpropylalkohol in der Sumatrabenzoe, ebenfalls an Zimtsäure gebunden im Rückstand, wenn das nach der Abscheidung des Benzaldehyds und Styracins erhaltene Öl mit Wasserdampf destilliert wurde[3]). Findet sich ferner, ebenfalls an Zimtsäure gebunden, im Honduras-balsam („weißen Perubalsam")[4])[5]).

Bildung: Entsteht aus Styron $C_6H_5CH : CH \cdot CH_2(OH)$ und Natriumamalgam[6]), besonders bei Gegenwart von viel Wasser[7]). Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Styron aus Storax erhalten[6]). Zur Reinigung des aus natürlichen Harzen gewonnenen Phenylpropylalkohols wird mit Ameisensäure erhitzt, der verharzte Zimtalkohol entfernt und der Ameisensäureester verseift[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke Flüssigkeit, die bei —18° noch nicht erstarrt. Siedep. 235°; bei 12 mm 119°. Spez. Gew. bei 15° 1,007, spez. Gew. bei 18° 1,008. Löslich in Wasser nur in geringer Menge, ist dagegen in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther. Bei der Oxydation mit in Eisessig gelöstem Chromtrioxyd geht der Phenylpropylalkohol in Hydrozimtsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ über.

Derivate: **Äthyläther** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Entsteht bei 1—2stündigem Kochen von 1³-Chlorpropylbenzol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ mit konz. alkoholischem Kali[9]). Entsteht ferner aus γ-Brompropyläthyläther und Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium[10]). Flüssigkeit von terpenartigem Geruch vom Siedep. 220—224°. Spez. Gew. bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, 0,924.

Acetat $C_2H_3O_2 \cdot C_9H_{11}$. Flüssigkeit vom Siedep. 244—245°[6]).

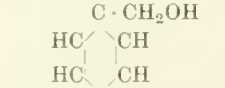
Dibromphenylpropylalkohol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$. — Styrcerindibromhydrin; als Derivat des Styrons beschrieben.

p-Cuminalkohol (4-Methoäthylphenmethylol).

Mol.-Gewicht 150,11.

Zusammensetzung: 79,94% C, 9,40% H, 10,66% O.

$$C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \quad OH.$$



[1]) Miller, Annalen d. Chemie **188**, 202 [1877].
[2]) Tschirch, Die Harze **1**, 241 [1906].
[3]) Tschirch, Die Harze **1**, 201 [1906].
[4]) Thoms u. Biltz, Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **42**, 943; Chem. Centralbl. **1904**. II, 1047.
[5]) Hellström, Archiv d. Pharmazie **243**, 218 [1905].
[6]) Rügheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 123 [1874].
[7]) Hatton u. Hodgkinson, Journ. Chem. Soc. **39**, 319 [1881].
[8]) Schimmel & Co., D. R. P. 116 091; Chem. Centralbl. **1901**, I, 69.
[9]) Errera, Gazzetta chimica ital. **16**, 314 [1886].
[10]) Noyes, Amer. Chem. Journ. **19**, 777 [1897].

Bildung: Bildet sich aus Cuminol und alkoholischem Kali[1]). Bildet sich ferner beim Erwärmen von Sabinolglycerin mit sehr verdünnten Säuren[2]) durch Wasseranlagerung.

Darstellung: Zur Gewinnung wird 1 Vol. Cuminol 1 Stunde lang mit einer Lösung von 1 T. Kaliumhydrat in 5 T. Alkohol gekocht, sodann Wasser zugefügt, destilliert und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung bleibt 1—2 Tage lang unter häufigem Schütteln mit $NaHSO_3$ stehen; nach Zugabe von Äther wird die ätherische Lösung sehr gut ausgewaschen. Es wird sodann über Calciumchlorid entwässert, durch ein trocknes Filter gegossen, und das Filtrat destilliert[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit vom Siedep. 242° (korr. 246,6°), im Dampf 248,6°. Spez. Gew. bei 4°, bezogen auf Wasser von 4°, 0,9869; $D_{15}^{15} = 0{,}9805$; $D_{20}^{25} = 0{,}9753$; $D_{30}^{30} = 0{,}9661$; $D_{100}^{100} = 0{,}9572$. Magnetisches Drehungsvermögen 15,88 bei 13,3°[4]). Mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther. Alkoholisches Kali greift den p-Cuminalkohol nicht an[5]). Bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub entsteht Cymol[6]). Beim Kochen mit kleinen Mengen von Mineralsubstanzen, wie von Schwefelsäure, Zinkchlorid und Bortrioxyd, zerfällt der Alkohol in Cuminäther und Wasser. Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat entstehen Oxypropylbenzoesäure und Terephthalsäure[7]).

Derivate: Äthyläther $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Bildet sich aus p-Cumylchlorid $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ und alkoholischem Kali[8]). Flüssigkeit, bei 227° siedend. Mit rauchender Salpetersäure entsteht m-Nitrocuminaldehyd.

Cuminäther $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2O$. Bildet sich beim Kochen von Cuminalkohol mit kleinen Mengen von Mineralsubstanzen, wie Bortrioxyd, Zinkchlorid und Schwefelsäure[3]). Bildet sich ferner aus Natriumcuminalkoholat und Cumylchlorid $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$[3]). Ölige Flüssigkeit, gegen 350° siedend. Hierbei findet bereits eine teilweise Zersetzung statt; bei einer Temperatur von 370° ist der Äther vollständig in Cymol und Cuminaldehyd aufgespalten.

Acetat $C_2H_3 \cdot O_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$. Flüssigkeit, bei einem Druck von 751 mm bei 250° siedend. Spez. Gew. 1,000 bei 15°[7]). Beim Nitrieren wird ein o- und m-Nitroderivat gebildet.

Carbaminsäureester $NH_2 \cdot CO_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$. Entsteht neben Cumylchlorid beim Einleiten von Chlorcyan in Cumylalkohol[9]). Die Trennung erfolgt durch die Destillation mit Wasserdämpfen, wobei das Cumylchlorid allein übergeht, während als Rückstand der Ester bleibt. Prismen vom Schmelzp. 88—89°. Oberhalb 200° verflüchtigt sich der Ester. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther.

m-Nitrocuminalkohol $C_3H_7 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht bei mehrtägigem Stehen von 1 T. m-Nitrocuminol mit 1 T. Kaliumhydrat und 2 T. Wasser[7]). Gelbes Öl.

Phellylalkohol (Cerin).

Mol.-Gewicht 248,22.

Zusammensetzung: 82,19% C, 11,37% H, 6,44% O.

$$C_{17}H_{28}O.$$

Vorkommen: Findet sich in der Korksubstanz und wird hieraus durch Auskochen mit Alkohol erhalten[10]). In der Rinde der Korkeiche[11]).

Darstellung: Die zerkleinerte Rinde wird mit Äther oder starkem Alkohol extrahiert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert[11]).

---

[1]) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 66 [1854].
[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1461 [1900].
[3]) Fileti, Gazzetta chimica ital. **14**, 498 [1884].
[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1242 [1896].
[5]) R. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 153 [1877].
[6]) Kraut, Annalen d. Chemie **192**, 224 [1878].
[7]) Widmann, nach Beilstein **2**, 1066 [1896].
[8]) Errera, Gazzetta chimica ital. **14**, 282 [1884].
[9]) Spica, Liebigs Jahresber. **1875**, 414.
[10]) Siewert, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 383.
[11]) Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 286 [1843].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 100°, löslich in 500 T. siedendem und 5000 T. kaltem abs. Alkohol. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das Cerin zu Cerinsäure oxydiert.

Sycocerylalkohol.

Mol.-Gewicht 262,24.
Zusammensetzung: 82,37% C, 11,53% H, 6,10% O.

$$C_{18}H_{30}O.$$

Vorkommen: Findet sich an Essigsäure gebunden im Harze von Ficus rubiginosa von Neusüdwales[1]).

Darstellung: Zur Darstellung des freien Alkohols werden dem Harze durch Behandlung mit kaltem Alkohol harzige Beimengungen entzogen. Der Rückstand wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und dann durch Natriumäthylat zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr dünne Krystalle aus Alkohol, die bei 90° schmelzen. Der Körper siedet zum Teil unzersetzt. Er verhält sich als einatomiger cholesterinartiger Alkohol, der als normales Glied der Metacholestolreihe $C_{26}H_{46}O$ zu betrachten ist, in seinen Reaktionen dem Phytosterin ähnlich[2]). Der Alkohol ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, Benzol und Chloroform.

Lactucerol.

Mol.-Gewicht 262,24.
Zusammensetzung: 82,37% C, 11,53% H, 6,10% O.

$$C_{18}H_{30}O.$$

Vorkommen: Im Lactucarium, dem eingetrockneten Milchsaft des einheimischen Giftlattichs (Lactuca virosa), finden sich die Monoessigsäureester von α- und β-Lactucerol[3]).

α-Lactucerol.

$$(C_{18}H_{30}O + H_2O)_2.$$

Darstellung: Deutsches Lactucarium wird in der Kälte mit Ligroin erschöpft, die erhaltene Ligroinlösung verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die aus der alkoholischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle werden abgesaugt, mit alkoholischem Kali erwärmt und die Lösung mit Wasser zersetzt, wodurch α- und β-Lactucerol gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet, sodann in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt α-Lactucerol aus, während β-Lactucerol in der Lösung bleibt. Zur Reinigung werden die Krystalle nochmals aus Alkohol umgelöst, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 80° das Acetat hergestellt, dieses aus Alkohol umkrystallisiert und endlich mit alkoholischer Kalilauge zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das α-Lactucerol krystallisiert aus Chloroform oder Äther wasserfrei, aus 90 proz. Alkohol dagegen mit 1 Mol. H_2O. Aus Alkohol lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 166—181°[4]). Im Kohlensäurestrom unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Ligroin. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für Lösung in Chloroform und bei $p = 2{,}372$ und $t = 15°$ wurde gefunden $[\alpha]_D = +76{,}2°$.

Derivate: Monoacetat $C_2H_3O_2 \cdot OC_{36}H_{59}$. Entsteht bei kurzem Erwärmen von α-Lactucerol mit Essigsäureanhydrid auf 80° (vgl. die Darstellung des Lactucerols)[4]). Schmelzpunkt 202—207°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Monoacetat leicht in das **Diacetat** $(C_2H_3O_2 \cdot C_{18}H_{29})_2$ über. Kleine Blättchen vom Schmelzp. 196—210°[3])[4]). Löst sich wenig in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht dagegen in Äther, Chloroform und Ligroin. Für die Lösung in Chloroform und bei $p = 1$, $t = 15°$ wurde ermittelt $[\alpha]_D = 63{,}6°$.

[1]) de la Rue u. H. Müller, Liebigs Jahresber. **1861**, 638.
[2]) Tschirch, Die Harze 1896, S. 1081.
[3]) Hesse, Annalen d. Chemie **234**, 243 [1886].
[4]) Hesse, Annalen d. Chemie **244**, 270 [1888].

Dipropionat $(C_3H_5O_2 \cdot C_{18}H_{29})_2$. Mikroskopische Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 152°[1]). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform.

Dibenzoat $(C_7H_5O_2 \cdot C_{18}H_{29})_2$. Bildet sich aus α-Lactucerol und Benzoesäure bei 130°[2]). Aus Alkohol Warzen vom Schmelzp. 156°, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, Ligroin und Chloroform.

β-Lactucerol.

$(C_{18}H_{30}O + H_2O)_2$.

Darstellung: Bei der Lactuceroldarstellung findet sich das β-Lactucerol in der Mutterlauge, während das α-Lactucerol auskrystallisiert (siehe oben). Die alkoholische Mutterlauge vom α-Lactucerol wird verdunstet, und das im Rückstand bleibende β-Lactucerol in wenig heißem Alkohol gelöst. Etwa noch beigemengtes α-Lactucerol scheidet sich beim Erkalten zuerst aus, so daß die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das β-Lactucerol bildet aus Äther oder Chloroform lange, silberglänzende Nadeln ohne Krystallwasser. Es scheidet sich aus heißem Alkohol als gelatinöse Masse mit 1 Mol. H_2O ab. Für die Lösung in Chloroform und bei $p = 4$ und $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = +38{,}2°$.

Derivate: Diacetat $(C_2H_3O_2 \cdot C_{18}H_{29})_2$. Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 230°[1]). Die Verbindung unterscheidet sich von der entsprechenden des α-Lactucerols durch ihre schwerere Löslichkeit in Alkohol und Ligroin.

Die Lactucerole reagieren ähnlich dem Phytosterin; sie unterscheiden sich von den entsprechenden Gliedern der Phytosterinreihe nur durch ein Plus von 2 Atomen H. Sie sind normale Glieder der Metacholestolreihe[3]).

Quebrachol.

Mol.-Gewicht 292,27.

Zusammensetzung: 82,12% C, 12,41% H, 5,47% O.

$C_{20}H_{34}O + x\,H_2O$.

Vorkommen: Findet sich in der weißen Quebrachorinde von Aspidosperma Quebracho[4]).

Darstellung: Aus der zerkleinerten Rinde durch Extraktion mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Ligroin, Chloroform. Der Auszug wird verdunstet und durch Auskochen mit wenig Alkohol dem Rückstand das Quebrachol entzogen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Alkohol, die ihr Krystallwasser rasch verlieren. Schmelzp. 125°. Löst sich sehr leicht in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, Aceton, weniger in Eisessig, nicht in Wasser und Alkalien. Für Lösung in Chloroform und bei $t = 15°$ und $p = 4$ ist die spezifische Drehung des wasserfreien Quebrachols $[\alpha]_D = -29{,}3°$. Schüttelt man die Chloroformlösung mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, so färbt sich das Chloroform nach einigen Minuten blutrot, während die Schwefelsäure Fluorescenz zeigt (Salkowski-Hessesche Cholestolreaktion). Während für diese eine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 anzuwenden ist, ergibt die Verwendung einer Säure vom spez. Gew. 1,84 eine zuerst gelbe und dann rötlichbraune Färbung der Chloroformschicht; die Säure färbt sich zuerst gelbbraun, dann dunkelbraun mit grüner Fluorescenz.

Derivate: Acetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{20}H_{33}$. Dem Quebrachol sehr ähnliche Verbindung, in heißem Alkohol etwas schwerer löslich als dieses, dagegen leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Schmelzp. 115°[4]).

Cupreol.

Mol.-Gewicht (ohne Wasser) 292,27, mit Wasser 310,29.

Zusammensetzung (wasserfrei): 82,12% C, 12,41% H, 5,47% O.

$C_{20}H_{34}O + H_2O$.

---

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie **234**, 243 [1886].
[2]) Hesse, Annalen d. Chemie **244**, 270 [1888].
[3]) Tschirch, Die Harze. 1896, S. 1081.
[4]) Hesse, Annalen d. Chemie **211**, 272 [1882].

Vorkommen: Findet sich in einer Menge von 0,002—0,005% in den Cuprea-(China-) Rinden[1]), ferner in der Rinde von Cinchona officinalis, in der Cinchona calisaya var. Schuhkrafft.

Darstellung: Zur Darstellung des Körpers werden die Rinden mit Ligroin bis zur Erschöpfung extrahiert, der Auszug verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das so gewonnene rohe Cupreol wird durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Acetat verwandelt, dieses wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und sodann durch alkoholisches Kali zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Cupreol krystallisiert aus Äther oder Ligroin in wasserfreien langen Nadeln; aus Alkohol krystallisiert es mit 1 Mol. H_2O in Blättchen vom Schmelzp. 140°. Es ist im Kohlensäurestrom unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, schwerer löslich in Ligroin. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links; für den ohne Krystallwasser krystallisierenden Körper wurde gefunden: für $p = 3{,}156$, $t = 15°$, $l = 220\,mm$, $[\alpha]_D = -37{,}5°$. Die krystallwasserhaltige Modifikation verliert das Wasser im Exsiccator. Gibt in Chloroform gelöst, unter Zusatz von konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 blutrote Färbung.

Derivate: Acetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{20}H_{33}$. Aus Cupreol durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmelzp. 126°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform.

Propionat $C_3H_5O_2 \cdot C_{20}H_{33}$. Aus Alkohol Blättchen vom Schmelzp. 111°.

Cinchol.

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 292,27, (mit Wasser) 310,29.
Zusammensetzung (wasserfrei): 82,12% C, 12,41% H, 5,47% O.

$$C_{20}H_{34}O + H_2O.$$

Vorkommen: Findet sich in allen echten Chinarinden, besonders in den Ledgerianarinden, in letzteren bis zu 0,3%.

Darstellung: Zur Darstellung werden die Rinden mit Ligroin erschöpft, der Auszug verdunstet und der erhaltene Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Rohprodukt wird durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Acetat übergeführt, dieses aus Alkohol umkrystallisiert und durch Behandlung mit alkoholischem Kali zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol krystallisiert es in Blättchen mit 1 Mol. H_2O. Beim Stehen im Exsiccator verliert es sein Krystallwasser und zeigt dann einen Schmelzp. von 139°. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Für das wasserfreie Produkt wurde bestimmt in Chloroformlösung: $[\alpha]_D = -34{,}6°$[1]).

Derivate: Acetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{20}H_{33}$. Aus Alkohol kleine mikroskopische Prismen, die sich allmählich in Blättchen umwandeln[2]). Schmelzp. 124°. Dreht nach links. Für Lösung in Chloroform wurde bestimmt $[\alpha]_D$ —41,7°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Propionat $C_3H_5O_2 \cdot C_{20}H_{33}$. Mikroskopische Blättchen, bei 110° schmelzend, leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Cholestol.

Mol.-Gewicht 318,30, mit Wasser 336,32.
Zusammensetzung (wasserfrei): 82,94% C, 12,03% H, 5,03% O.

$$C_{22}H_{38}O + H_2O.$$

Vorkommen: Ist ein Oxychinoterpen, das sich als Begleiter des Chinovins in der falschen Chinarinde findet[2])[3])[4]).

---

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie **228**, 294 [1885].
[2]) Hesse, Annalen d. Chemie **234**, 376 [1886].
[3]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 871 [1884].
[4]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1803 [1885].

Darstellung: Zur Darstellung wird die Chinarinde mit Alkohol extrahiert, der Extrakt wird durch Säuren von den darin befindlichen Alkaloiden befreit, die durch Behandlung mit Natronlauge gewonnene alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt, und das daraus gewonnene Produkt aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig Blättchen, aus abs. Alkohol Nadeln, die bei 139° schmelzen. Kann unzersetzt oberhalb 360° destilliert werden. Dreht nach links; für wasserfreies Cholestol ist $[\alpha]_D = -39{,}2$. Durch Behandlung mit Jodwasserstoff entsteht Chinoterpen $C_{10}H_{16}$. Gibt charakteristische Cholesterinreaktion mit Chloroform bzw. Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Bei Einträufeln reiner konz. Schwefelsäure in eine kaltgehaltene, gesättigte Lösung von Cholestol in Essigsäureanhydrid nimmt die Lösung vorübergehend eine rosenrote, dann eine bleibende blaue Färbung an. Außerdem gibt der Körper die Salkowski-Hessesche Cholestolreaktion. Bei Lösung in Chloroform wird durch Hinzufügen des gleichen Volumens Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 eine blutrote Färbung hervorgerufen, die kirschrot bis purpurfarben wird; die Schwefelsäure zeigt grüne Fluorescenz. Das Cholestol nimmt direkt Brom auf; es wird ein Dibromid gebildet, das aber sehr schnell 1 Atom Brom zu verlieren scheint.

Derivate: Acetat. Krystallisiert in silberglänzenden Blättchen, die bei 124—126° schmelzen.

Benzoat. Schmelzpunkt 144°.

Ilicylalkohol.

Mol.-Gewicht 360,35 (für $C_{25}H_{44}O$).

Zusammensetzung: 83,25% C, 12,31% H, 4,44% O.

$C_{25}H_{44}O$ oder $C_{22}H_{38}O$.

Vorkommen: Findet sich an Säuren gebunden in dem aus der Rinde von Ilex aquifolium bereiteten Vogelleim[1]).

Darstellung: Zur Herstellung des Alkohols wird der bei 100° getrocknete Vogelleim mit Chloroform oder Ligroin ausgezogen, der Verdunstungsrückstand mit konz. alkoholischem Kali gekocht und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wird nach Waschen mit Wasser und verdünnter Essigsäure wiederholt aus 90 proz. Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Perlmutterglänzende Krystalle, bei 175° schmelzend, oberhalb 350° siedend. Der Alkohol sublimiert unter einem Druck von 100 mm bei 115°. In jedem Verhältnis löslich in kochendem 90 proz. Alkohol, ebenso in Ligroin, Äther und Chloroform, wenig löslich in kaltem 80 proz. Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

Derivate: Acetat. Schmelzp. 204—206°.

An Palmitinsäure gebunden findet sich im japanischen Vogelleim ein Alkohol der Formel $C_{22}H_{38}O$, der wahrscheinlich mit dem Ilicylalkohol aus Ilex aquifolium identisch ist[2]). Dieser Körper bildet kleine, glänzende Prismen vom Schmelzp. 172°. Er sublimiert in Nadeln. Mäßig löslich in 85—90 proz. Alkohol, unlöslich in 80 proz. Alkohol.

Ein ebenfalls vielleicht mit Ilicylalkohol identischer Alkohol von der Formel $C_{25}H_{44}O$ entsteht, wenn man das Harz aus Dacryodes hexandra mit Dampf destilliert und den Harzrückstand mit Alkohol behandelt. Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmelzp. 166—167°, in Wasser unlöslich[3]). Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure entsteht eine amorphe Nitroverbindung; mit Chromsäure bildet sich ein Körper $C_{50}H_{72}O_{10}$ vom Schmelzp. 149°. Die Verbindung liefert ein Acetylderivat vom Schmelzp. 200°.

Mochylalkohol.

Mol.-Gewicht 374,37.

Zusammensetzung: 83,34% C, 12,39% H, 4,27% O.

$C_{26}H_{46}O$.

Vorkommen, Darstellung: Findet sich, wahrscheinlich an Palmitinsäure gebunden, in dem japanischen Vogelleim (tori mochi), der durch Auskochen der inneren Rinde von Ilex integra (Prinus integra) mit Wasser gewonnen wird[4]).

---

[1]) J. u. J. Personne, Bulletin de la Soc. chim. [2] **42**, 150 [1884].
[2]) Divers u. Kawakita, Journ. Chem. Soc. **53**, 276 [1888].
[3]) More, Journ. Chem. Soc. **75**, 719 [1899].
[4]) Divers u. Kawakita, Journ. Chem. Soc. **53**, 274 [1888].

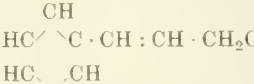
Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet kleine glänzende Prismen, die bei 234° schmelzen. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol von 95—98%, unlöslich in 80proz. Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

Styron, Zimtalkohol, Phenpropenylol.

Mol.-Gewicht 134,10.

Zusammensetzung: 80,54% C, 7,53% H, 11,93% O.

$$C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH.$$



Vorkommen: Findet sich an Zimtsäure gebunden im flüssigen Storax[1][2], ferner, wahrscheinlich an Zimtsäure gebunden, im Perubalsam[3]. Tschirch dagegen konnte in diesem Styracin (Zimtsäure, Zimtester) nicht finden[4]. Die Konstitution des Styrons (Styracin, Styracol) wurde von Strecker[5] und Toel[2] aufgeklärt. Zimtalkohol findet sich noch im gelben Acaroidharz als Styrylester[6], ferner im Hondurasbalsam (weißen Perubalsam) an Zimtsäure gebunden[7][8].

Darstellung: Zur Darstellung des Styrons wird Styrax mit Sodalösung so lange destilliert, als noch Styrol übergeht. Der Rückstand wird mit Natronlauge destilliert; hierbei geht rohes Styron über, das durch fraktionierte Destillation gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, dünne Nadeln vom Schmelzp. 33°. Siedep. 257,5° (korr.) (Perkin), 250°[9]. Spez. Gew. 1,04017 bei 24,8°, bezogen auf Wasser von 4°; 1,03024 bei 36,1°, bezogen auf Wasser von 4°; 1,00027 bei 77,3°, bezogen auf Wasser von 4°. Spez. Gew. 1,0440 bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°; 1,0338 bei 33°. $D_{35}^{35} = 1{,}0397$, $D_{50}^{50} = 1{,}0348$, $D_{100}^{100} = 1{,}0258$. Magnetisches Drehungsvermögen 17,81 bei 37,1°[10]. Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1{,}57510$[11]; vgl. auch Nasini und Bernheimer[12], Kanonnikoff[13]. Nach Hyacinthen riechende Flüssigkeit, in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Bei der Oxydation mit Platinschwarz bildet sich Zimtaldehyd. Bei stärkerer Oxydation bildet sich Zimtsäure und Bittermandelöl[9]. Bei Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Phenylpropylalkohol und etwas Allylbenzol[14]. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 auf 180—200° entstehen Toluol und Allylbenzol[15]. Styron verbindet sich direkt mit Brom. Additionswärme 24040 Cal.[16]. Kaltes Alkali wirkt sehr stark ein unter Bildung von Benzaldehyd und anderen Produkten[17]. Wenn man das Styron 8 Stunden lang mit Natriumdisulfid kocht, so entsteht eine Verbindung von der Formel $Na \cdot C_9H_{11}O_4S$, weißes, zersetzliches Salz, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in heißem, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol[18].

[1]) Simon, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 274 [1839].
[2]) Toel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 1 [1849].
[3]) Delafontaine, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 156.
[4]) Tschirch, Die Harze 1896, S. 219.
[5]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 10 [1849]; **74**, 112 [1850].
[6]) Tschirch, Die Harze 1896, S. 251.
[7]) Hellström, Archiv d. Pharmazie **243**, 218 [1905].
[8]) Thoms u. Biltz, Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **1904**, 943; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1047..
[9]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 297—300 [1850].
[10]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1247 [1896].
[11]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 17 [1886].
[12]) Nasini u. Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **15**, 84 [1885].
[13]) Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 348—352 [1885].
[14]) Rügheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 122 [1874].
[15]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 671 [1878].
[16]) Lugunin u. Kablukow, Journ. et Phys. et de Chemie **5**, 186—204 [1908].
[17]) Henriques, Zeitschr. f. angew. Chemie **1897**, 399.
[18]) Labbé, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1078 [1899].

Kryoskopisches Verhalten[1]): Für Benzollösung (15,335 g Benzol) für 0,0448 g ermitteltes Molekulargewicht: 130, für 1,1131 g: 241, für 2,5236 g: 323.

Derivate: Styrylformiat $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$. Schmelzp. 0°, Siedep. 250 bis 254°, Siedep. bei 23 mm 138—139°. $D^0 = 1{,}086$ [2]).

Styrylchlorid $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2Cl$. Bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in Zimtalkohol und darauffolgender Erwärmung auf 100°. Flüssigkeit, bei −19° nicht erstarrend[3]).

Styryljodid $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot J$. Entsteht aus Zimtalkohol durch Behandlung mit Phosphorjodür. Schweres Öl, mit Wasser nicht destillierbar.

Styrylcyanid $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CN$. Bildet sich durch Behandlung des Styryljodids mit alkoholischem Cyankalium. Gelbliches Öl, in Äther leicht löslich, schwer löslich in Alkohol.

Äthylstyryläther $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$. Entsteht aus dem Chlorid durch Behandlung mit Natriumäthylat. Flüssigkeit von höherem spezifischen Gewicht als Wasser, sehr hoch siedend[3]).

Styryläther $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Zimtalkohol mit Bortrioxyd auf 100°. Hellgelbes, dickes Öl, das sich teilweise bei der Destillation zersetzt.

Styrylsulfid $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)_2S$. Gelbliches, übelriechendes Öl, nicht destillierbar.

Additionsprodukte des Styrons:[4]) **Styrolindibromhydrin** $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht durch Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Zimtalkohol in Chloroform. Aus Äther Tafeln oder Nadeln vom Schmelzp. 74°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Styrolintribromhydrin $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Bildet sich aus Styrylbromid $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$ und Brom; ferner bei wiederholtem Destillieren von Styronbromid $C_9H_{10}O \cdot Br_2$ mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure. Aus Chloroform kleine Nadeln, in Alkohol und Äther wenig löslich, leichter löslich in Chloroform, bei 124° schmelzend.

Styrolinchlordibromhydrin $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$. Entsteht aus Styrylchlorid und Brom. Aus Äther Tafeln, bei 96,5° schmelzend, ziemlich leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in kaltem Äther.

Styrolinacetodibromhydrin $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot (C_2H_3O_2)$. Bildet sich aus Styronbromid und Acetylchlorid. Aus Äther schiefe Prismen, bei 85—86° schmelzend.

Lupeol.

Mol.-Gewicht 350,34.

Zusammensetzung: 83,34% C, 12,09% H, 4,57% O.

$C_{26}H_{42}O$ [nach Cohen[5]) $C_{31}H_{50}O$].

Vorkommen: Findet sich in den Samenschalen von Lupinus luteus[6]). In den Blütenköpfchen von Anthemis nobilis[7]). Nach Cohen[7]) ist das Anthesterin (Klobb) mit dem Lupeol identisch. Ferner im Bresk von Borneo, dem Milchsafte von Alstonia costulata Miq. (Dyera costulata Hook)[8]) als Acetat, nach Cohen[8]) als Teil des als Alstol[9]) bezeichneten Körpers. Ein scheinbar identischer Körper findet sich auch in der Rinde von Roucheria Griffithiana[10]). In der hellroten Wurzelrinde von Phyllanthus distichus[11]). In den harzigen Bestandteilen verschiedener Guttaperchaarten, besonders in der Guttapercha von Palaquim Treubi, an Zimtsäure gebunden[12]); vgl. auch van Romburgh[13]).

[1]) Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 252 [1899].
[2]) Béhal, Annales de Chem. et de Phys. [7] **20**, 423 [1900].
[3]) Ramdohr, Liebigs Jahresber. **1858**, 446.
[4]) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [2] **20**, 120 [1873].
[5]) N. H. Cohen, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 368—390 [1909].
[6]) Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 415 [1891].
[7]) N. H. Cohen, Archiv d. Pharmazie **246**, 520—522 [1908].
[8]) N. H. Cohen, Archiv d. Pharmazie **245**, 236—245 [1907].
[9]) Sack u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4110 [1904].
[10]) Sack u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4105 [1904].
[11]) Decker, Pharmaceutisch Weekblad **45**, 1156—1162 [1908].
[12]) Jungfleisch u. Leroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1218—1221 [1906]; **144**, 1435—1437 [1907].
[13]) van Romburgh, Kon. Acad. v. Wetenschapen, Wis-en Natuurk. Afd. **14**, 120, 495 [1905].

Darstellung: Die Samenschalen von Lupinus luteus werden mit Äther extrahiert, das Gelöste mit alkoholischem Kali gekocht, die Lösung eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird über das Benzoat gereinigt[1]). Aus dem eingetrockneten Milchsaft einiger Dyeraspezies durch Extraktion mit Alkohol, Abkühlen, Verseifen der erhaltenen weißen Masse mit alkoholischer Kalilauge, Benzoylierung, wiederholte Behandlung des erhaltenen Produktes mit Aceton auf dem Wasserbade und schnelle Filtration[2]). Durch Extraktion der hellroten Wurzelrinde von Phyllantus distichus mit 96proz. Alkohol[3]). Durch Auskochen der Rinde von Roucheria Griffithiana mit Alkohol von 85° Tr.; die heiß filtrierten Auszüge werden durch Destillation im Vakuum vom Alkohol befreit, wobei als Rückstand eine schmierige Masse bleibt, die bald krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden aus Alkohol unter Verwendung von Blutkohle umkrystallisiert[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol lange Nadeln, bei 204° schmelzend. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol[1]). Aus verdünntem heißen Alkohol feine, farblose Nädelchen, aus abs. Alkohol beim Verdunsten etwas größere, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 210° (korr. 213°), 211° (korr. 215°,5). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Amylalkohol, schwerer in Eisessig und Aceton[4]). Schmelzp. bei langsamem Erhitzen 212°, beim raschen Erhitzen 190—192°; wenn weiter erhitzt wird, erstarrt die Substanz wieder, um bei 212° von neuem zu schmelzen. Dieses Verhalten beruht auf der Leichtigkeit des Lupeols, durch Abgeben von 1 Mol. H_2O in den korrespondierenden Kohlenwasserstoff, das Lupeylen, überzugehen[6]). Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für die Lösung von 1,994 g in 20 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = +27°$[1]). In 2proz. Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = +27{,}24°$[6]). Bei Lösung von 1,299 g zu 20 ccm Chloroform war $[\alpha]_D = +27{,}3°$[1]). Bei Lösung von 0,7026 g in Äthylenbromid zu 25 ccm war $[\alpha]_D = +25{,}66°$[7]). Versetzt man eine Lösung von etwa 0,01 g Lupeol mit 10 Tropfen Essigsäure und 2 Tropfen Vitriolöl, so entsteht allmählich eine intensiv violettrote Färbung.

Derivate: **Lupeolacetat** $C_{26}H_{41}O \cdot C_2H_3O$. Lange Nadeln aus Alkohol, bei 223° schmelzend, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und in Äther[1]). Schmelzp. 214° (korr. 218°)[5]). Nach Schulze ist dieses Produkt unrein[8]). Sack und Tollens[4]) konnten weder durch Erhitzen ihrer Lupeolkrystalle mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Chlorzink, noch durch Erhitzen mit Acetylchlorid im Schießrohr ein Acetat erhalten; es wurde stets die unveränderte Substanz wiedergewonnen. Bei Oxydation in Eisessiglösung mit der gleichen Gewichtsmenge Chromtrioxyd entsteht ein Oxydationsprodukt $C_{33}H_{52}O_4$, mikroskopisch-Nadeln, bei 287° erweichend, bei 295° unter Zersetzung schmelzend[5]). Aus diesem Produkt kann man direkt oder nach Verseifung durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gelangen zum

Lupeoldiacetat[5]) $C_{35}H_{54}O_5$. Nadeln aus Petroläther, bei 198° schmelzend, dann wieder fest werdend, um sich oberhalb 260° wieder zu verflüssigen. Nach Jungfleisch und Leroux[6]) entsteht bei der Acetylierung des Lupeols bei 170°

Lupeylen, feine Nadeln vom Schmelzp. 212°, $[\alpha]_D = +24{,}57°$, löslich in Chloroform und Bromoform, wenig löslich in Petroläther. Bildet ein Diadditionsprodukt vom Schmelzpunkt 160°[6]). Nach Romburgh[9]) findet auch bei 190° eine Abspaltung von Wasser nicht statt, so daß durch eine derartige Umwandlung das oben beschriebene Verhalten des Schmelzpunktes nicht erklärt werden kann.

Lupeolbenzoat $C_7H_5O_2 \cdot C_{26}H_{41}$[4]) [nach Cohen[5]) $C_{31}H_{49}O \cdot CO \cdot C_6H_5$]. Entsteht durch 3stündiges Erhitzen des Lupeols mit seinem doppelten Gewicht Benzoesäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr. Das mehreremal mit Alkohol ausgekochte Rohprodukt wird in Äther gelöst; beim Verdunsten scheiden sich gut ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 262° aus, leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer löslich in Alkohol[4]). Schmelzp. 265—266°[8]).

[1]) Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 415 ff. [1891].
[2]) Cohen, Kon. Acad. v. Wetenschapen, Wis-en Natuurk. Afd. **15**, I, 388 [1906].
[3]) Decker, Pharmaceutisch Weekblad **45**, 1156—1162 [1908].
[4]) Sack u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4105 [1904].
[5]) Cohen, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 368—390 [1909].
[6]) Jungfleisch u. Leroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1218—1221 [1906]; **144**, 1435—1437 [1907].
[7]) N. H. Cohen, Archiv d. Pharmazie **245**, 236—245 [1907].
[8]) Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 475 [1904].
[9]) van Romburgh, Kon. Acad. v. Wetenschapen, Wis-en Natuurk. Afd. **14**, 120, 495 [1905].

Nach Reinigung in Aceton flache Nadeln vom Schmelzp. 265—266° (korr. 273—274°); $[\alpha]_D = -60{,}75$ in Chloroform[1]); $[\alpha]_D = +61{,}20$[2]). Das Lupeolbenzoat entsteht auch durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin bei 100°.

Lupeolcinnamat. Blättchen aus Aceton. Schmelzp. 243,5—244 (korr. 249—250). $[\alpha]_D = +45{,}5$ in Chloroform[2]).

Lupeolbromid $C_{26}H_{41}BrO$. Aus Lupeol und Brom, beide in Chloroformlösung[3]). Krystallwarzen aus Alkohol, bei 165° schmelzend. $C_{31}H_{49}OBr$ aus Lupeol und 2 Atomen Br in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform bei 100°. Aus Holzgeist weiße feste Nadeln mit 1 Mol. Methylalkohol, der bei 100° entweicht. Schmelzp. 184° (korr. 185°). $[\alpha]_D = +3{,}8°$ in Chloroform[2]).

Monobrombenzoyllupeol $C_{31}H_{48}OBr \cdot COC_6H_5$. Aus Lupeolbenzoat und Brom[2]). Schwere Krystalle aus Essigester. Schmelzp. 243° unter Zersetzung. $[\alpha]_D = +44{,}9°$ in Chloroform.

Lupeoldibromid $C_{26}H_{40}OBr_2$. Aus 1 g Lupeol in 10 g Chloroform durch Zufügung einer Lösung von Brom in Chloroform. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Zusatz von Alkohol eingedunstet; der Rückstand wurde in Äther gelöst und bis zum Entstehen einer schwachen Trübung Alkohol zugefügt. Farblose Blättchen, einige Zeit nach dem Trocknen gelb werdend, bei 154° schmelzend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff[4]). Das von Likiernik erhaltene Monobromid scheint sich aus dem sehr zersetzlichen Dibromid gebildet zu haben.

Lupeolphenylcarbamat $C_{26}H_{41}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Konnnte nicht erhalten werden beim Erhitzen von 0,5 g Lupeol mit 0,3 g Phenylisocyanat. Bei dieser Reaktion entstehen Blättchen, die der Formel $C_{27}H_{41}NO$ entsprechen und bei 226° scharf schmelzen.

Durch Behandlung von Lupeol in Benzol mit Kilianischem Oxydationsgemisch entsteht:

Lupeon $C_{31}H_{48}O$[2]). Farblose rhombische, dipyramidale Krystalle aus Aceton. $D^{18} = 1{,}115$. Schmelzp. 169° (korr. 170°). $[\alpha]_D = +63{,}1$ in Chloroform. Das Lupeon hat Ketoncharakter[5]). — **Oxim** $C_{31}H_{49}ON$. Weiße Nadeln aus Essigester. Schmelzp. 267—278,5° unter Zersetzung. $[\alpha]_D = +20{,}5$ in Chloroform[2]).

Dibromlupeon $C_{31}H_{46}OBr_2$[2]). Aus Lupeon und 2 Mol. Br in Eisessiglosung bei 0°. Nadeln aus Benzol + Eisessig. Schmelzp. 248° bzw. 254° unter Zersetzung. $[\alpha]_D = +21{,}4$ in Chloroform.

Lupeoncyanhydrin $C_{32}H_{49}O \cdot N$[3]). Aus Lupeon und überschüssiger Blausäure in ätherischer Lösung bei Gegenwart einer Spur Ammoniak. Leicht zersetzliche Prismen. Schmelzp. 179—183°.

Durch Natrium und abs. Alkohol wird Lupeon zu Lupeol reduziert.

Alstol.

Mol.-Gewicht 342.

Zusammensetzung: 84,11% C, 11,21% H, 4,68% O.

$C_{24}H_{38}O$.

Vorkommen: Im Bresk von Borneo, dem koagulierten Milchsafte des Baumes Alstonia costulata Miq. oder Dryera costulata Hook.

Darstellung: Die durch wiederholtes Erhitzen des fein zerschnittenen Bresk mit Alkohol von 70° Tr. erhaltenen Extrakte scheiden beim Erkalten zunächst eine Gallerte ab; beim allmählichen Verdunsten der hiervon abgegossenen Flüssigkeiten scheiden sich Krystalle ab, die verschiedenen, stets zunehmenden Schmelzpunkt zeigen. Beim wiederholten Umkrystallisieren der vereinigten Krystalle aus Alkohol gelingt es, fettartige, zuerst abgeschiedene Massen abzusondern und ein Produkt von ziemlich konstantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther farblose Nädelchen, konstant bei 158° (korr. 162°) schmelzend. Krystallwasserfrei. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren

[1]) Cohen, Kon. Acad. v. Wetenschapen, Wis-en Natuurk. Afd. **15**, I, 388 [1906].
[2]) Cohen, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 368—390 [1909].
[3]) Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 415 ff. [1891].
[4]) Sack u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4108 [1904].
[5]) Cohen, Kon. Acad. v. Wetenschapen, Wis-en Natuurk. Afd. **15**, I, 388 [1906].

und Alkalien, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Die Substanz dreht nach rechts. Wurden 1,6373 g in Chloroform zu 30 ccm gelöst bei einer Temperatur von 16°, so war $[\alpha]_D = +56{,}4°$ [1]).

Reaktionen: Diese erinnern an die des Cholesterins, sind aber nicht identisch. Konz. Schwefelsäure gibt Gelbfärbung, die bei geringem Erwärmen in Rotfärbung mit grüner Fluorescenz übergeht. Bei Lösung in 2 ccm Chloroform und Zufügung von 2 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 färbt sich nach längerer Zeit das Chloroform braun, die Schwefelsäure bleibt farblos. Eine Lösung der Substanz in Essigsäureanhydrid gibt beim Eintröpfeln von konz. Schwefelsäure eine rote, darauf blauviolette Färbung. Beim Verdampfen mit konz. Salpetersäure gibt Alstol einen gelben Fleck, der mit Ammoniak gelb bleibt. Trocknet man etwas Alstol mit Chloroform, konz. Salzsäure und Eisenchlorid ein, so hinterbleibt ein blauvioletter Rückstand.

Derivate: Alstolbromid $C_{24}H_{38}OBr_2$. Aus Alstol in Chloroform unter Zusatz von Brom in Chloroform, Abdampfen im Wasserbade, zuletzt unter Zusatz von Alkohol, Lösen des Rückstandes in Äther und Zusetzen von Alkohol bis zur Trübung. Gelbliche Plättchen, bei 135° bis 138° schmelzend[1]).

Alstolbenzoat $C_{24}H_{37} \cdot C_7H_5O_2$. Aus 1 g Alstol und 2 g Benzoesäureanhydrid durch 2stündiges Erhitzen im Schießrohr auf 190—200°. Aus Alkohol Täfelchen, bei 254° schmelzend; leicht löslich in Äther und Chloroform.

Alstolacetat $C_{24}H_{37}C_2H_3O_2$. Bildet sich aus 1 g Alstol, 10 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat durch mehrstündiges Erhitzen und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, farblose Plättchen, bei 200° schmelzend. Cohen[2]) hält das Alstol für ein Gemisch, in dem unter anderem Lupeol (s. d.) sich befindet. Auch die hiernach zu beschreibenden Körper Alstonin und Isoalstonin hat Cohen im Bresk nicht auffinden können.

Alstonin, Isoalstonin.

Mol.-Gewicht 206.

Zusammensetzung: 81,46% C, 10,77% H, 7,77% O.

$$C_{14}H_{22}O.$$

Vorkommen: Wie das Alstol.

Darstellung: Der Extrakt, den man durch Auskochen des beim Extrahieren des Bresk mit 75 Tr. Alkohol verbleibenden Rückstandes mit Alkohol von 95° Tr. erhält, scheidet beim Erkalten lange Nadeln von Alstonin ab. Aus den Mutterlaugen scheiden sich beim Erkalten Gallerten aus, die in Alkohol gelöst und der langsamen Verdunstung überlassen werden. Es bilden sich hierbei Täfelchen von Isoalstonin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: I. **Alstonin.** Lange Nadeln, zu Büscheln vereinigt, bei 191—192° schmelzend. Bei Lösung von 0,2 g zu 10 ccm Chloroform war $[\alpha]_D = +49°$.

II. **Isoalstonin.** Bei langsamer Verdunstung einer Alkohol- oder Chloroformlösung Täfelchen, bei 163° schmelzend. Für 0,1994 g in Chloroform zu 10 ccm gelöst, war $[\alpha]_D = +65{,}5°$.

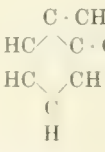
Die Reaktionen des Alstonins und Isoalstonins entsprechen im allgemeinen denen des Alstols[3]).

o-Oxybenzylalkohol, Phenylmethylol, Saligenin.

Mol.-Gewicht 124,03.

Zusammensetzung: 67,72% C, 6,47% H, 25,81% O.

$$C_7H_8O_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH.$$



[1]) Sack u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4110 [1904].
[2]) N. H. Cohen, Archiv d. Pharmazie **245**, 236—245 [1907].
[3]) Sack, Diss. Göttingen 1901.

Bildung: Aus Salicin bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin[1]). Bei der Reduktion der salicyligen Säure (Salicylaldehyd) mit Natriumamalgam[2]). Ferner aus Salicylsäureamid mit Natriumamalgam in saurer Lösung[3]). Aus o-Aminobenzylalkohol in verdünnter Schwefelsäure mit konz. wässeriger Lösung von Natriumnitrit[4]). Beim Erhitzen von Phenol mit Methylenchlorid, Natriumhydrat und Wasser auf 100°[5]). Entsteht neben p-Oxybenzylalkohol aus Phenol, Formaldehyd und verdünnter Natronlauge[6])[7]).

Darstellung: 50 T. feingepulvertes Salicin werden mit 200 T. destillierten Wassers zusammengerührt und dem Gemenge 3 T. nach der Vorschrift von Robiquet bereiteter Synaptase (Emulsin) hinzugefügt. Das Emulsin wird durch 2—3stündiges Macerieren von 1 T. gepreßten Mandeln mit 2—3 T. Wasser und Fällen der wässerigen Lösung durch Alkohol hergestellt. Anstatt des Emulsins kann auch eine Emulsion von süßen Mandeln angewandt werden. Durch die Anwesenheit des Mandelöls wird das erhaltene Produkt jedoch ziemlich unrein. Die Mischung wird in einer Flasche gut durchgeschüttelt und 10—12 Stunden bei ca. 40° stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist das Salicin vollständig in Traubenzucker und Saligenin gespalten worden. Hierbei scheidet sich schon ein großer Teil des Saligenins in Gruppen von kleinen rhomboedrischen Krystallen ab. Die von den Krystallen abgegossene Lösung wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge im Wasserbad abgedampft. Der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen, perlmutterglänzenden Masse, die aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiert wird[1]).

Bestimmung: Durch Zufügen konz. Schwefelsäure färbt sich die Lösung des Saligenins rot. Bei Zusatz von Eisenchlorid tritt blaue Färbung auf[2]). Chlorgas fällt aus wässeriger Lösung Trichlorphenol.

Physiologische Eigenschaften: Wachstum von Cholerabakterien wurde durch einen $^1/_{10}$proz., das des Staphylococcus pyogenes aureus durch einen 2proz. Saligeninzusatz zur Nährbouillon gehindert. Choleravibrionen wurden durch $^3/_4$proz. Saligeninlösung in spätestens 3 Stunden, durch eine 2proz. Lösung schon in 30 Minuten abgetötet; der Pyogenes bedarf einer 24stündigen Einwirkung von 2proz. Saligeninlösung zur Vernichtung; 3stündige Behandlung mit dem Antisepticum schädigt nicht. Die Diphtheriebacillen sind gegen Saligenin nur wenig widerstandsfähiger als die Choleravibrionen[8]). Saligenin geht im Organismus in Salicylursäure über[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln oder kleine farblose Rhomboeder, bei 82° schmelzend und teilweise schon bei 100° sublimierend. Bisweilen auch weiße, undurchsichtige, aus glänzenden Nädelchen bestehende Massen. Bei 22° in 15 T. Wasser löslich, in jedem Verhältnis löslich in siedendem Wasser; die wässerige Lösung etwas dickflüssig und beim Umrühren schäumend. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei 18° löslich in 52,5 T. kaltem Benzol, erheblich leichter löslich in warmem Benzol, das zweckmäßig zum Umkrystallisieren angewandt wird. Spez. Gew., in einer kaltgesättigten Benzollösung bestimmt, 1,1613 bei 25°. Lösungs- und Neutralisationswärme vgl. Berthelot[10]). Molekulare Verbrennungswärme 845,4 cal. bei konstantem Volumen[11]). In konz. Schwefelsäure löst sich das Saligenin mit intensiv roter Farbe. Die wässerige Lösung färbt Eisenchlorid tiefblau[2]). Durch verdünnte Säuren in der Wärme wird das Saligenin in Saliretin übergeführt, ebenso beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, bei Behandlung mit Phosphorchlorid, sowie mit Jodäthyl im Schießrohr durch Erwärmen im Wasserbad. Oxydationsmittel führen das Saligenin zunächst in Salicylaldehyd über. In alkoholischer Lösung mit Brom entsteht Tribromphenol, in wässeriger, alkalischer Lösung bilden sich Tribromphenol und Tribromsaligenin[12]). Beim Erhitzen mit konz. alkoholischen Ammoniak auf 140° entsteht Dioxydibenzylamin $NH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$, während bei 190° Saliretacin $C_{35}H_{33}NO_5$ gebildet

---

[1]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 37ff. [1845].
[2]) Reinicke u. Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 179 [1863].
[3]) Hutchinson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 175 [1891].
[4]) Paal u. Senninger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1084 [1894].
[5]) Greene, Amer. Chem. Journ. **2**, 19 [1880].
[6]) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2411 [1894].
[7]) Lederer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 225 [1894].
[8]) Cohn, Zeitschr. f. Hygiene **26**, 377—383 [1898].
[9]) Nencki, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1870**, 399.
[10]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 171 [1886].
[11]) Berthelot u. Rivals, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 30 [1896].
[12]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 551ff. [1897].

wird. Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung von Saligenin bildet sich Trichlorphenol. In wässeriger Lösung werden durch Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur Substitutionsprodukte gebildet, bei höherer Temperatur entsteht ein Gemisch von Tribromphenol, Tribromphenolbrom und Bromanil. Durch Einwirkung von Brom in organischen Lösungsmitteln wird bei gewöhnlicher Temperatur 1,5-Dibromkresol und 1,3,5-Tribromkresol gebildet[1]). Jod und Quecksilberoxyd in wässerig-alkoholischer Lösung (Methode von Weselsky) verwandeln das Saligenin in ein Gemisch von Monojod- und Dijod-Saligenin[2]). Das Saligenin läßt sich mit Gerbstoffen zu Gerbsäureoxybenzylestern kondensieren[3]).

Derivate: Kaliumsalz $K \cdot C_7H_7O_2 - 3\,H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol[4]).

Methyläther: a) **o-Methoxybenzylalkohol** $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Bildet sich aus Saligenin, alkoholischer Kalilauge und Methyljodid[5])[6]). Flüssigkeit vom Siedep. 247,5° bei 765 mm; spez. Gew. 1,12 bei 23°; 1,0532 bei 100°[5]). Siedep. 248—250°[6]). Siedep. 180° bei 250 mm. $D_4^4 = 1{,}0585$; $D_{15}^{15} = 1{,}0495$; $D_{25}^{25} = 1{,}0427$. Magnetisches Drehungsvermögen 14,83 bei 15,3°[7]).

b) **Methyl-o-oxybenzyläther** $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Darstellung wird o-Aminobenzyl-Methyläther in schwefelsaurer Lösung diazotiert und die Diazolösung in eine konz. Lösung aus der 5—6fachen Menge Natriumsulfat, durch die ein Dampfstrom geleitet wird, getropft[8]). Dünnflüssiges Öl, nach Guajacol riechend, bei Destillation unter gewöhnlichem Drucke verharzend. Siedep. bei 40 mm 128—130°. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt der Körper Rotfärbung, in wässeriger Lösung dagegen blauviolette Färbung.

Äthyläther, Äthyl-o-oxybenzyläther $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(OH)$. Entsteht auf dieselbe Weise wie der Methyläther durch Diazotierung von o-Aminobenzyl-Äthyläther in schwefelsaurer Lösung und Eintropfen der Diazolösung in eine konz. Glaubersalzlösung[8]). Leicht flüssiges, kresolartig riechendes Öl, schwerer als Wasser. Bei Destillation unter Atmosphärendruck unter Abspaltung von Äthylalkohol verharzend. Siedep. 265°[9]). Siedep. bei 20 mm 111—113°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Äthyl-o-methoxybenzyläther $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Durch Kochen von o-Methoxybenzylchlorid mit alkoholischer Natriumäthylatlösung. Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep. 230—232° bei 754 mm (korr.)[6]).

Saligeninglykolsäure $OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$. Bildet sich aus 3 g Saligenin, 23,5 g Chloressigsäure und 22 g Natriumhydrat in 85 g Wasser bei einer Temperatur von 108—110°. Aus Wasser Tafeln vom Schmelzp. 120°. Bildet ein mit 2 Mol. Wasser krystallisierendes Silbersalz[10]).

Saliretin $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Saligenin, beim Erhitzen von Saligenin mit Essigsäureanhydrid, Phosphortrichlorid oder Äthyljodid[11]). Darstellung: zerriebenes Salicin wird mit 10 T. rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 übergossen, unter Umschwenken bis zur Lösung und dann weiter bis 80° erwärmt, wobei sich ein Teil des Saliretins als pulveriger Niederschlag abscheidet. Durch Eingießen in Wasser wird vollständig gefällt, der chlorfrei gewaschene Körper in mäßig verdünntem Alkohol gelöst und aus dem Filtrat das Saliretin durch Eingießen in viel Salzwasser gefällt[12]). Gelbliches oder röthlichgelbes Pulver, löslich in Alkohol und in Alkalien. Wird nicht nur aus der wässerigen, sondern auch aus der alkalischen Lösung durch Salzwasser gefällt. Durch Einwirkung von Chromsäure entsteht aus dem Saliretin kein Salicylaldehyd[11]). Durch Kaliumpermanganat wird weder Salicylaldehyd noch Salicylsäure gebildet[12]). Das von Gerhardt[13]) durch Behandeln von Saligenin mit Schwefelsäure dargestellte Saliretin

[1]) Auwers u. Büttner, Annalen d. Chemie **302**, 131—158 [1898].
[2]) Seidel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 204 [1898].
[3]) Sell & Co., D. R. P. 111 963; Chem. Centralbl. **1900**, II, 650.
[4]) Rivals, Annales de Chim. et de Phys. [7] **12**, 556 [1897].
[5]) Cannizzaro u. Körner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 436 [1872].
[6]) Pschorr, Wolfes u. Buckow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 165 [1900].
[7]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1242 [1896].
[8]) Thiele u. Dimroth, Annalen d. Chemie **305**, 110 [1899].
[9]) Bötsch, Monatshefte f. Chemie **1**, 621 [1880].
[10]) Biginelli, Gazzetta chimica ital. **21**, 257 [1891].
[11]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 37ff. [1845].
[12]) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 123ff. [1870].
[13]) Gerhardt, Annales de Chim. et de Phys. [3] **7**, 215 [1843]

entspricht der Formel $C_{28}H_{26}O_5$. Die von Beilstein und Seelheim[1]) durch Erhitzen von Saligenin mit Essigsäureanhydrid oder Äthyljodid erhaltenen Produkte entsprechen der Formel $C_{56}H_{50}O_9$. Nach Voswinkel[2]) ist das aus Salicin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entstehende Saliretin nicht ausschließlich ein Verharzungsprodukt des Saligenins, sondern enthält außerdem noch eine Verbindung von Saligenin mit Traubenzucker (Saligeninglykose).

Salireton $C_{14}H_{12}O_3$. Bildet sich beim Erhitzen von Saligenin mit Mannit, Glycerin oder Methylal auf 100°[3]). Zur Darstellung werden gleiche Gewichtsteile Saligenin und wasserfreies Glycerin in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es entsteht eine gelbliche Flüssigkeit; beim Öffnen des Rohres nach dem Erkalten ist kein Druck bemerkbar. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbliche, harzige Masse aus, die ausgekocht wird. Beim Erkalten des filtrierten wässerigen Auszuges krystallisiert das Salireton mit einer Ausbeute von ca. $2^1/_2\%$ von dem Gewicht des angewandten Saligenins aus. Zur Reinigung wurde das Salireton in stark verdünnter Lauge gelöst und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Rhombische Blätter oder Nadeln, bei 121,5° schmelzend, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung gibt zum Unterschied von Saligenin mit Eisenchlorid keine blaue Färbung. Die trockenen Krystalle färben sich, mit konz. Schwefelsäure übergossen, schön rot, ähnlich wie Salicin und Derivate. In fixen Alkalien leicht löslich; durch Säurezusatz wird es daraus in Krystallnadeln gefällt. Beim Erhitzen über 140° geht unter Gasentwicklung die Bildung eines harzigen Körpers vor sich, dessen Analyse ungefähr für das Saliretin stimmt.

Saliretacin $C_{35}H_{33}NO_5$. Bildet sich beim Erhitzen von Saligenin mit gesättigtem alkoholischen Ammoniak auf 180—200°[4]). Gelber, amorpher Körper, unlöslich in Säuren, Alkalien und in den üblichen Lösungsmitteln.

Chlorsaligenin. 2-Oxy-5-chlorbenzylalkohol $OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. Wird aus dem Chlorsalicin auf dieselbe Weise dargestellt wie das Saligenin aus dem Salicin. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, vollkommen farblose rhomboidale Tafeln; löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid blaue Färbung. Konz. Schwefelsäure wird vom Chlorsaligenin intensiv grün gefärbt, während Saligenin die Schwefelsäure rot färbt[5]). Durch Säuren wird das Chlorsaligenin verharzt. Bildet sich außerdem durch Reduktion von 5-Chlorsalicylaldehyd[6]). Schmelzp. 89°[6]); 93°[7]). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 801 cal. Bei der Oxydation entsteht 5-Chlorsalicylaldehyd und 5-Chlorsalicylsäure[7]). Durch Einwirkung von Chlor auf Salicin entstehen 3 verschiedene Produkte, die durch Emulsin in die betreffenden Chlorsaligenine übergeführt werden können. Dichlorsaligenin und Trichlorsaligenin wurden in kleinen Mengen hergestellt, die Mengen genügten jedoch nicht zur Analyse[5]).

Bromsaligenin, 2-Oxy-5-brombenzylalkohol $OH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht analog dem Chlorsaligenin durch Spaltung von Bromsalicin mit Emulsin[7]). Entsteht aus Saligenin und Brom bei niedriger Temperatur; bei diesem Prozesse bildet sich auch etwas Dibromsaligenin[8]). Entsteht ferner durch Kochen des 1, 5-Dibromkresols mit Aceton und Wasser. Aus Benzol Blättchen, bei 107—109° schmelzend[8]); Schmelzp. 113°[7]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und heißem Wasser, etwas schwerer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin. Durch Zusatz von Eisenchlorid tritt Blaufärbung auf. Verhalten gegen Schwefelsäure wie Chlorsaligenin.

2-Oxy-5-brombenzylacetat $HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$.

Acetyldibromsaliretin $C_{14}H_{11}Br_2(C_2H_3O)O_3$. Aus Acetylchlorid und Bromsaligenin. Schmilzt bei 95°[7]).

3, 5-Dibromsaligenin oder **2-Oxy-3, 5-dibrombenzylalkohol** $OHC_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus Ligroin mit Benzol Nadeln, bei 88—89° schmelzend. Löst sich leicht in den meisten organischen Solvenzien, ebenso in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid violett gefärbt.

[1]) Beilstein u. Seelheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 83 [1861].
[2]) Voswinkel, Chem. Centralbl. **1900**, I, 771.
[3]) Giacosa, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 221ff. [1880].
[4]) Paal u. Senninger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1802 [1894].
[5]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 37ff. [1845].
[6]) Rivals, Annales de Chim. et de Phys. [7] **12**, 556 [1897].
[7]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 551ff. [1897].
[8]) Auwers u. Büttner, Annalen d. Chemie **302**, 131—158 [1898].

Tribromsaligenin $OH \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. Bildet sich durch Behandlung von Saligenin mit Brom in wässerig-alkalischer Lösung[1]). Schmelzp. 91°.

5-Jodsaligenin $OH \cdot C_6H_3J \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht, wie auch die anderen Halogenderivate, durch Spaltung von Jodsalicin mit Emulsin; ferner durch Einwirkung von Jodjodkaliumlösung auf alkalische Saligeninlösung. Außerdem durch Einwirkung von Jod auf Saligenin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd, wobei außerdem Dijodsaligenin entsteht, das durch Behandlung mit Sodalösung entfernt wird[2]). Aus Wasser dreieckige weiße Blättchen, bei 138° schmelzend; in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Im Gegensatz zu Saligenin gegen kochende, verdünnte Schwefelsäure beständig. Jodsaligenin gibt mit Eisenchlorid nur schwache Blaufärbung.

Dijodsaligenin $HO \cdot C_6H_2J_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht durch Jodierung von Saligenin in alkalischer Lösung vermittels Jodjodkaliumlösung[3]) Entsteht ferner bei Einwirkung von Jod auf Saligenin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd. Die Trennung von dem zugleich gebildeten Jodsaligenin wird dadurch ermöglicht, daß das Monojodsaligenin in Sodalösung unlöslich, das Dijodsaligenin dagegen löslich ist. Aus der Lösung wird es durch Säure wieder ausgefällt. Aus Wasser Nädelchen, die bei 106—107° schmelzen; ist in Alkohol sehr leicht löslich, schwer löslich in Äther.

Kaffeol $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ (?). Nach Angabe von Thiele ist Kaffeol weder Oxybenzylmethyläther noch o-Methoxybenzylalkohol[4]). Findet sich beim Rösten der grünen Kaffeebohnen in einer Menge von ungefähr 0,05%[5]). Angenehm nach Kaffee riechendes Öl, bei 195—197° siedend, im Kältegemisch nicht erstarrend. Sehr schwer löslich in konz. Kalilauge, etwas löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Beim Schmelzen mit Kali bildet sich Salicylsäure. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder Chromsäuregemisch tritt Verharzung ein.

3, 5-Dibrom-2-oxybenzylrhodanid $OH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot SCN$. Bildet sich beim Erwärmen von Dibromsaligeninbromid und Rhodankalium[6]). Aus Eisessig und Ligroin Nadeln, bei 111—112° schmelzend, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, schwerer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Petroläther, nicht löslich in verdünnten Alkalien. Bei Mischung mit diesen tritt Gelbfärbung und Abspaltung von Rhodanwasserstoff auf. Bei längerem Kochen mit Methylalkohol erfolgt Umwandlung in Oxydibrombenzylmethyläther.

Acetylderivat $C_2H_3O \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot SCN$. Nadeln vom Schmelzp. 148—150°; leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin und Äther[6]).

Vanillylalkohol, 3, 4-Phendiolmethylol, 3-Methyläther.

Mol.-Gewicht 154,08.

Zusammensetzung: 62,30% C, 6,54% H, 31,16% O.

$$C_8H_{10}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Bildung, Darstellung: Entsteht bei längerem Behandeln von Vanillin $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von wässerigem Alkohol[7]). Das bei Neutralisation mit Schwefelsäure ausfallende Hydrovanillin wird abfiltriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, und hieraus der Alkohol gewonnen. Entsteht ferner durch Behandeln des Glykovanillylalkohols mit Emulsin, der hierbei in Glucose und Vanillylalkohol zerfällt[8]). Wird ferner dargestellt aus Guajacol und Formaldehyd in verdünnter Natronlauge[9])[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische Krystalle, bei 115° schmelzend; leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther. Er ist nicht destillierbar. In

[1]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 551 ff [1897].
[2]) Seidel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 107 [1899].
[3]) Visser (Litterscheid), Archiv d. Pharmazie **235**, 558 [1897].
[4]) Thiele u. Dimroth, Annalen d. Chemie **305**, 102 [1899].
[5]) Bernheimer, Monatshefte f. Chemie **1**, 456 [1880].
[6]) Stephani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4284 [1901].
[7]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1125 [1875]; **9**, 415 [1876].
[8]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1599 [1885].
[9]) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2411 [1894].
[10]) Bayer & Co., D. R. P. 85 588.

Vitriolöl mit rotvioletter Farbe löslich. Bei der Oxydation bildet sich Vanillin. Durch verdünnte Mineralsäure wird er verharzt. Mit überschüssigem Formaldehyd und verdünnter Natronlauge liefert er eine Verbindung $C_8H_{10}O_3 + HCHO$.

Piperonylalkohol, 3, 4-Phendiolmethylol, Methylenäther.

Mol.-Gewicht 152,06.
Zusammensetzung: 63,13% C, 5,30% H, 31,57% O.

$$C_8H_8O_3 = CH_2{<}\begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}{>}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

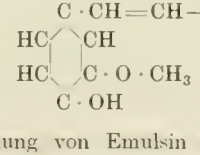
Bildung, Darstellung: Entsteht beim Behandeln von Piperonal $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHO$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von siedendem Wasser[1]). Die Hydropiperoine werden von dem in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibenden Piperonylalkohol abfiltriert. Um diesen zu erhalten, schüttelt man das Filtrat mit Äther aus und läßt die ätherische Lösung krystallisieren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Krystalle, die bei 51° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther. Der Piperonylalkohol ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Bei der Destillation zersetzt er sich unter Bildung von Piperonal und anderen Produkten.

Coniferylalkohol, 3, 4-Phendiolpropenylol, 3-Methyläther.

Mol.-Gewicht 180,10.
Zusammensetzung: 66,63% C, 6,72% H, 26,65% O.

$$C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_3H_4 \cdot OH.$$



Bildung: Bei der Einwirkung von Emulsin wird Coniferin in Coniferylalkohol und Glucose gespalten[2]).

Darstellung: 50 T. Coniferin werden in 500 T. Wasser gelöst und mit 0,2—0,3 g trocknem Emulsin versetzt. Nach 6—8tägigem Stehen bei 25—36° wird der gebildete Coniferylalkohol mit Äther ausgeschüttelt[2]). Das bei der alkoholischen Lösung von Fichtenholz erhaltene hellbraune Harz wird mit Petroläther und Äther sowie schließlich mit Chloroform extrahiert. In der Chloroformlösung ist der Coniferylalkohol enthalten und kann daraus gewonnen werden[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen vom Schmelzp. 73—74°; leicht löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien. Durch verdünnte Säuren wird der Coniferylalkohol sofort in ein amorphes, isomeres Produkt übergeführt, das bei 150—160° erweicht, außerdem durch geringe Löslichkeit in Äther und Alkohol vom krystallisierten Coniferylalkohol unterschieden ist. Bei Oxydation des Coniferylalkohols mit Chromsäuregemisch entsteht Vanillin, Acetaldehyd und Essigsäure; beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150—160° entstehen Methyljodid, Äthyljodid und ein jodhaltiges Harz[4]).

Durch Natriumamalgam wird Coniferylalkohol zu Eugenol reduziert. Mit den Alkalien bildet Coniferylalkohol krystallisierte Verbindungen. Aus einer alkoholischen Lösung wird durch Bleizucker und Ammoniak das Bleisalz in amorphen Flocken gefällt[5]).

[1]) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 138 [1871].
[2]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 611 [1874].
[3]) Klason u. Fagerlind, Arkiv for Kemi, Mineralo. och Geol. **3**, No. 6, 1—10 [1908].
[4]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 672 [1878].
[5]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1132 [1875].

Nach Klason[1]) ist das Lignin im wesentlichen ein Kondensationsprodukt von Coniferylalkohol und Oxyconiferylalkohol; zwischen dem Lignin und dem Coniferylalkohol bestehen vielfach Analogien, so z. B. die Vereinigung mit Calciumdisulfit, Farbenreaktionen, leichtes Verharzen mit Mineralsäuren. Auch die Formel des Lignins ($C_{40}H_{42}O_{11}$), leitet Klason aus der des Coniferylalkohols ab, indem er die Formel vervierfacht, 2 H-Atome in Hydroxyl verwandelt und 3 Mol. H_2O abspaltet.

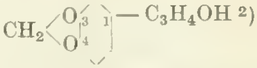
Cubebin, 3, 4-Phendiolpropenylol, 3, 4-Methylenäther.

Mol.-Gewicht 178,08.

Zusammensetzung: 67,39% C, 5,66% H, 26,95% O.

$C_{10}H_{10}O_3$.

$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot C_3H_4 \cdot OH$



Vorkommen: Findet sich in den Cubeben, den vor der Reife gesammelten kugeligen, bis 5 mm Durchmesser erreichenden Früchtchen der Cubeba officinalis oder Piper Cubeba, des Cubebenpfeffers[3])[4]), in einer Menge von ca. $2^1/_2$%.

Darstellung: Durch Destillation mit Wasser werden die Cubeben von dem ätherischen Öle, das sie in einer Menge von 10—18% enthalten, befreit, sodann getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug wird abdestilliert, den Rückstand läßt man mehrere Tage stehen, bis er krystallinisch wird, sodann wird abdekantiert, und die zurückbleibenden Krystalle aus Alkohol vom spez. Gew. 0,9 umkrystallisiert[5]). — Die mit dem 6. Teile Ätzkalk gemischten Cubeben werden mit Alkohol extrahiert, die erhaltene Lösung eingeengt; der Rückstand wird mit verdünntem Kali gewaschen und sodann aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert[6]).

Physiologische Eigenschaften: Das Cubebin ist unwirksam; die Wirkung der Cubeben ist hauptsächlich der Cubebensäure zuzuschreiben, bei welcher sie besprochen werden wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadeln oder Blättchen ohne Geruch, in alkoholischer Lösung bitter schmeckend. Schmelzp. 125° [7]). Ist nicht flüchtig. Über spez. Gewicht und Dispersion, Dampfdichte, Struktur vgl. Eykman[8]). In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heißem Wasser. In 76 T. abs. Alkohol bei 20° löslich, in 140 T. Alkohol vom spez. Gew. 0,85; bei 12° in 26,6 T. Äther löslich. Löslich in Chloroform, Benzol, Essigsäure, flüchtigen und fetten Ölen. In konz. Schwefelsäure löslich mit schön roter Farbe, ebenso beim Anreiben mit Phosphorsäureanhydrid; in Vitriolöl löst es sich mit purpurvioletter Farbe. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Oxalsäure und Piperonylsäure[9]) $CH_2{}^{O}_{O}C_6H_3 - COOH$. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Körper von der Formel $C_{20}H_{18}O_5$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Kohlensäure, Essigsäure und Protocatechusäure. Bei Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes Cubebin und Umkrystallisieren aus Xylol entsteht ein krystallinisches Produkt von der Formel $C_{10}H_7Br_3O_2$[7]). Nach Angeli und Mole[10]) entsteht hierbei ein Körper von der Formel $C_{10}H_8Br_2O_2$, der sich bei 220° bräunt und bei 229°, indem er sich zersetzt, schmilzt. Das Cubebin gibt alkaloidähnliche Reaktionen und zeigt besonders gewisse Ähnlichkeiten mit dem Veratrin, dem Digitalin, dem Aconitin und Morphin[11]). Bemerkenswert ist die Farbung von Cubebin bei längerem Kontakt mit kalter sirupartiger Phosphorsäure.

[1]) Klason, Arkiv for Kemi, Mineral. och Geol. **3**, No. 5, 1—20 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1302.
[2]) Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **9**, 324 [1888].
[3]) Capitaine u. Soubeiran, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 190 [1839].
[4]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 191 [1877].
[5]) Steer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **36**, 331 [1840].
[6]) Schuck, Liebigs Jahresber. **1852**, 670.
[7]) Weidel, Liebigs Jahresber. **1877**, 931.
[8]) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 856 [1890].
[9]) Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **8**, 466 [1887].
[10]) Angeli u. Mole, Gazzetta chimica ital. **24**, 130 [1894].
[11]) Schär, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 493 [1890]; Archiv d. Pharmazie **225**, 531 [1887].

Derivate: Benzoylester $CH_2 \cdot O_2C_6H_3 \cdot C_3H_4 \cdot O \cdot C_7H_5O$. Bildet sich aus Cubebin und Benzoylchlorid[1]). Aus Alkohol feine, seidenglänzende Krystalle, bei 147,5° schmelzend. Sehr leicht löslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Nitrocubebin $C_{10}H_9(NO_2)O_3$. Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Cubebinlösung. Hellgelbe Nadeln, die sich in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe lösen[2]).

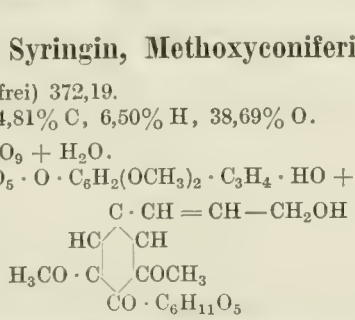
Syringin, Methoxyconiferin.

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 372,19.

Zusammensetzung: 54,81% C, 6,50% H, 38,69% O.

$C_{17}H_{24}O_9 + H_2O$.

$C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot C_3H_4 \cdot HO + H_2O$.



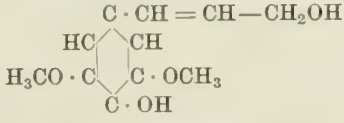
Vorkommen: Findet sich in der Rinde des gemeinen Flieders, Syringa vulgaris[3]), und zwar besonders in der Mitte März gesammelten Rinde[4])[5]). Findet sich ferner in der Rinde der Liguster, Ligustrum vulgare[6]), ferner bei Robinia pseudacacia[7]).

Darstellung: Die Syringarinde wird mit Wasser ausgekocht und der wässerige Auszug durch Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird vermittels Schwefelwasserstoff entbleit und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln ohne Geschmack, die wasserfrei bei 191—192° schmelzen[5]). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. In konz. Salpetersäure löst es sich mit blutroter Farbe. Es gibt ähnliche Farbenreaktionen wie das Coniferin. Silber- oder Kupferlösung werden durch Syringin nicht reduziert. Versetzt man eine Lösung von Syringin mit dem gleichen Volumen Vitriolöl, so tritt dunkelblaue Färbung auf; bei Zusatz von mehr Säure wird die Färbung violett. Löst man Syringin in konz. Salzsäure und erhitzt, so scheiden sich blaue Flocken ab. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, besonders Salzsäure oder beim Zusatz von Emulsin, zerfällt das Syringin nach der Gleichung $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{11}H_{14}O_4$ [9])[4]) in Traubenzucker und

Syringenin (Oxyconiferylalkohol-Dimethyläther).

$(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot C_3H_4 \cdot HO$.



Glykosyringasäure $C_{15}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO_2H + 2\,H_2O$. Entsteht bei der Oxydation von Syringin mit Kaliumpermanganat[9]). Aus Wasser feine Nadeln oder Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 208° schmelzen. Aus Alkohol wasserfreie Warzen, die bei 214° schmelzen. Die krystallwasserhaltige Modifikation aus Wasser verliert ihr Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, mäßig leicht löslich in Alkohol. Durch Einwirkung von Emulsin oder verdünnter Schwefelsäure wird die Glykosyringasäure in Traubenzucker und Syringasäure $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot COOH$ zerlegt.

[1]) Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **9**, 324 [1888].
[2]) Weidel, Liebigs Jahresber. **1877**, 931.
[3]) Bernays, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **40**, 319 [1841].
[4]) Kromayer, Liebigs Jahresber. **1862**, 484.
[5]) Körner, Gazzetta chimica ital. **18**, 210—215 [1888].
[6]) Kromayer, Liebigs Jahresber. **1863**, 592.
[7]) Power, Pharmac. Journ. [4] **13**, 275 [1901].
[8]) Körner, Gazzetta chimica ital. **18**, 220—225 [1888].

Glykosyringaaldehyd $C_{15}H_{20}O_9 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_2(OCH_3)_2CHO$. Entsteht bei der Oxydation einer wässerigen Lösung von Syringin durch Chromtrioxyd[1]), während die stärkere Oxydation mit Kaliumpermanganat das Syringin sogleich zur entsprechenden Säure oxydiert (s. oben). Aus Alkohol feine Nadeln, bei 162° schmelzend, leicht löslich in Wasser, mäßig leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Durch Emulsin oder verdünnte Schwefelsäure wird der Glykosyringaaldehyd in Traubenzucker und Syringaaldehyd $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CHO$ gespalten. Bildet ein Phenylhydrazinderivat, das aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisiert und bei 156° schmilzt.

Hydrovanilloin, Diphenyldiol (3, 4)-Äthandiol 3-Dimethyläther.

Mol.-Gewicht 246,14.
Zusammensetzung: 53,63% C, 7,37% H, 39,00% O.

$$C_{16}H_{18}O_6.$$

$$\begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}\!\!\rangle C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3 \langle\!\!\begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Darstellung: Entsteht, neben Vanillylalkohol, bei mehrtägigem Behandeln von Vanillin mit Natriumamalgam in Gegenwart von wässerigem Alkohol[2]). Das Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei nur Hydrovanilloin ausfällt, das abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol sehr kleine Prismen, bei 222 bis 225° unter Zersetzung schmelzend. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und kochendem Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, schwerer in Ammoniak. Mit Vitriolöl färbt sich das Hydrovanilloin grün und löst sich mit rotvioletter Farbe.

Masopin.

Mol.-Gewicht 298,14.
Zusammensetzung: 83,69% C, 11,28% H, 5,03% O[3]).

$$C_{22}H_{18}O\,(?).$$

Vorkommen: Im eingetrockneten Saft eines in Mexiko häufig wachsenden Baumes, dessen Namen dem Untersucher nicht bekannt war. Der Baum soll von den Eingeborenen „Dschilte" genannt werden; der Saft wird von den mexikanischen Weibern gekaut.

Darstellung: Der zerkleinerte, getrocknete Milchsaft wurde mit Wasser ausgekocht und so ein ihm anhaftender Geruch nach altem Käse entfernt. Der durch diese Behandlung weich gewordene Körper, der sich wie Kautschuk in Fäden ausziehen ließ, wurde mit abs. Alkohol digeriert. Nach dem Erkalten schieden sich weiße, krystallinische Flocken ab. Durch Wasser wurde der mit Alkohol extrahierte Körper vollständig gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Auf beschriebene Art erhalten, sehr leichter, schneeweißer, pulveriger Körper, zwischen den Fingern klebrig werdend, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. Aus Äther weiße, seidenglänzende Nadeln oder büschelförmig gruppierte Säulchen. Schmelzp. 155° unter Verbreitung eines eigentümlichen, angenehmen Geruches. Die geschmolzenen Krystalle erstarren zu einer amorphen, glasähnlichen Masse, deren Schmelzp. 69—70° ist. Durch Trockendestillation des Masopins erhält man eine braune, dickflüssige Masse, die über das Ammoniumsalz gereinigt als eine in feinen weißen Nadeln krystallisierende Säure erkannt wurde und die der Autor als Zimtsäure anspricht. Salpetersäure wirkt heftig ein.

Alcornol.

Mol.-Gewicht 314.
Zusammensetzung: 84,0% C, 10,9% H, 5,1% O.

$$C_{22}H_{34}O.$$

Vorkommen: In der echten Alcornokorinde[4]).

[1]) Körner, Gazzata chimica ital. **18**, 220—225 [1888].
[2]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1125 [1875].
[3]) Genth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **46**, 124—128 [1843].
[4]) Hartwich u. Dünnenberger, Archiv d. Pharmazie **238**, 341ff. [1900].

Darstellung: Durch Extraktion der Rinde mit Äther nach dem Verfahren von Biltz und Frenzel und Reinigung mit Tierkohle.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle, bei 205° schmelzend. Unlöslich in Wasser und wässerigen Reagenzien, leicht löslich in abs. Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, fetten Ölen, Terpentinöl, sehr leicht löslich in Äther, Essigäther, Petroläther, Amylalkohol, Benzol, Aceton, Chloroform. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts: $[\alpha]_D = +33{,}83°$. Ist ein phytosterinartiger Alkohol, der besonders an das Lupeol erinnert. Konz. Schwefelsäure, ebenso konz. Salpetersäure löst beim Erwärmen unter Gelbfärbung. Bei der Hesseschen Reaktion (Schütteln der Chloroformlösung mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76) färbt sich die Schwefelsäure nach kurzer Zeit blaßrot, während das Chloroform über Blaßgelb und Carminrot in Violett übergeht. Beim Abdunsten der obigen Chloroformlösung auf einem Porzellanteller bleibt ein violettblauer Verdunstungsrückstand (Salkowskische Reaktion). Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure erfolgt momentan intensive Rotfärbung, die nach ca. 12 Stunden in starke grüne Fluorescenz übergeht (Liebermannsche Reaktion). Bei Eindampfen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade und Aufnehmen des gelben Rückstandes mit Ammoniak entsteht orangerote Färbung (Schiffsche Reaktion). Mit konz. Salzsäure und verdünntem Eisenchlorid auf dem Wasserbad eingedampft, hinterbleibt ein rotvioletter Rückstand.

Derivate: **Essigsäureester** $CH_3COO \cdot C_{22}H_{33}$. Aus Alcornol mit Essigsäureanhydrid.

Echicerin.

Mol.-Gewicht 440.

Zusammensetzung: 81,81% C, 10,91% H, 7,28% O.

$$C_{30}H_{48}O_2.$$

Vorkommen: In der Ditarinde, der Rinde des auf den Philippinen wachsenden Baumes Echites scholaris (L.), nach R. Brown Alstonia scholaris[1]).

Darstellung: Gepulverte Ditarinde wird mit Petroläther extrahiert. Die nach Verdunsten des Petroläthers zurückbleibende klebrige Masse wird mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich eine erst ölige, später fest werdende Masse ab, die durch Umlösen mit Aceton krystallinisch gewonnen wird; zum Teil scheiden sich auch aus der alkoholischen Lösung direkt Krystalle aus. Die Krystalle bestehen aus einem Gemisch von Echicerin und Echitin. Die Trennung erfolgt durch Übergießen mit Petroläther, wodurch Echicerin gelöst wird, während Echitin ungelöst bleibt. Die petrolätherische Lösung wird verdunstet und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol das Echicerin rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus siedendem Alkohol lose, sternförmig gruppierte kleine Nadeln oder Warzen, aus nadelförmigen Krystallen bestehend; enthält kein Krystallwasser. Schmelzp. 157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, nicht löslich in Wasser, Kalilauge, Ammoniak und verdünnten Säuren. Ziemlich schwer löslich in Aceton, leicht löslich in Äther, Petroläther, Essigäther, Benzin und Chloroform. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für Lösung in Äther vom spez. Gew. 0,7296 und 15° ergab sich ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +63{,}75$. Für die Chloroformlösung unter gleichen Verhältnissen war $[\alpha]_D = +65{,}75°$. Alkoholische Kalilauge wie schmelzendes Kalihydrat greift die Substanz nicht merkbar an.

Mit Echicerin wahrscheinlich identisch ist das farblose Harz, das Heintz[2]) durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhielt, die er durch Behandeln des in kaltem abs. Alkohol nicht gelösten Teils des Kuhbaummilchextraktes (Milchsaft des Palo de Leche oder Palo de Vaca, Gattung Brosimum, aus Venezuela) mit siedendem Alkohol erhielt[2]). Eine gleiche Substanz erhielt Heintz auch aus dem Milchsafte der in Guyana wachsenden Taberna montana utilis. Das Echicerin ist wahrscheinlich isomer mit dem Lactucerin, jedenfalls nicht identisch mit diesem, wahrscheinlich auch isomer mit dem Cubebencampher.

Derivate: **Bromechicerin** $C_{30}H_{47}BrO_2$. Durch Eintropfenlassen einer chloroformischen Bromlösung zu einer Lösung von Echicerin in Chloroform. Die Lösung wird verdampft, der amorphe Rückstand zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit Wasser ausgekocht und durch Umlösen mit Alkohol das Bromechicerin krystallinisch erhalten. Mattweiße Kügelchen,

[1]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie **178**, 61ff. [1875].

[2]) Heintz, Poggendorffs Annalen d. Physik u. Chemie **65**, 244ff. [1845].

die allmählich ganz weiß und krystallinisch werden, bei 116° schmelzend. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Petroläther.

Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$. Amorpher, geruchloser Körper, leicht löslich in Alkohol mit saurer Reaktion, leicht löslich auch in Äther und Chloroform. Schmilzt bei etwas über 100°.

Echitin.

Mol.-Gewicht 468.

Zusammensetzung: 82,05% C, 11,11% H, 6,84% O.

$C_{32}H_{52}O_2$.

Vorkommen: Ebenso wie das Echicerin in der Ditarinde[1]).

Darstellung: Bei der oben beschriebenen Darstellung des Echicerins wird das Echitin vom Petroläther nicht gelöst. Der verbleibende Rückstand wird in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisiert anfangs Echitin, später noch beigemengtes Echicerin aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren erhält man das Echitin vollständig rein.

Physiologische Eigenschaften: Anscheinend unwirksam auf den Organismus. Vollständig geschmacklos.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol zarte weiße Blättchen, die bisweilen konzentrisch gruppiert, in der Regel aber isoliert sind. Schmelzp. 170°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform; in Äther, Aceton und Petroläther bedeutend schwerer löslich als Echicerin. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Es wurde gefunden für die ätherische Lösung $[\alpha]_D = +72{,}72$; für die Chloroformlösung $[\alpha]_D = +75{,}25°$.

Derivate: Bromechitin $C_{32}H_{51}BrO_2$. Wird auf ähnliche Weise wie Bromechicerin dargestellt. Scheidet sich beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung in farblosen, gallertartigen, kugeligen Massen ab, die allmählich krystallinisch erhärten. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzin. Schmelzp. 100°.

Echitein.

Mol.-Gewicht 606.

Zusammensetzung: 83,17% C, 11,55% H, 5,28% O.

$C_{42}H_{70}O_2$.

Vorkommen: In der Ditarinde, wie die vorigen Körper[1]).

Darstellung: Es wird erhalten, wenn man die bei der Beschreibung des Echicerins geschilderte alkoholische Lösung bei 40—50° der Verdunstung überläßt und die sich zuerst ausscheidenden zarten Krystallmassen, die in der Hauptsache Echitein sind, isoliert. Durch fraktionierte Krystallisation der ebenfalls beim Echicerin beschriebenen Acetonlösung; es scheiden sich hierbei zunächst Echicerin und Echitin ab, schwere warzenförmige Krystallgruppen, dann erst das Echitein in leichten Nadeln, endlich das Echiretin als ölige Abscheidung. Das so erhaltene Rohechitein wird mit wenig Petroläther gewaschen und aus kochendem abs. Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus konz. heißem Alkohol leichte weiße Nadeln, scheinbar dem rhombischen System angehörend. Wasserfrei. Schmelzp. 195°. Sehr schwer löslich in 80proz. Alkohol, ziemlich leicht löslich in konz. heißem Alkohol, in kaltem Petroläther und Aceton, leicht löslich in heißem Petroläther und Aceton, in Äther und Chloroform. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für die Lösung in Äther war die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +88°$, für Chloroformlösung war $[\alpha]_D = +85{,}45°$. Das Echitein ist wahrscheinlich identisch mit dem sog. krystallisierten, von Husemann Antiaretin genanntem Harz, das von de Vry und Ludwig aus dem Milchsaft der Antiaris toxicaria dargestellt wurde[2]).

Derivate: Tribromechitein $C_{42}H_{67}Br_3O_2$. Bildet sich, wenn man zu einer chloroformischen Echiteinlösung Brom in Chloroform zutropfen läßt und die so erhaltene (beim Verdampfen) krystallinische Substanz weiter auf die gleiche Weise bromiert. Der Körper scheidet sich als Gallerte ab, die nach dem Trocknen ein gelbes Pulver bildet. Schmelzp. 150°; leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform. Kalilauge greift nicht an. Konz. Schwefelsäure löst das Bromechitein mit purpurroter Farbe; bei Erwärmen der Lösung geht die Farbe in ein dunkles Safrangelb über.

[1]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie **178**, 61ff. [1875].
[2]) De Vry u. Ludwig, Liebigs Jahresber. **1868**, 801.

Echiretin.

Mol.-Gewicht 508.
Zusammensetzung: 82,67% C, 11,02% H, 7,31% O.

$C_{35}H_{56}O_2$.

Vorkommen: In der Ditarinde[1]).

Darstellung: Findet sich im Rückstand der beim Echitein beschriebenen Alkohol- bzw. Acetonlösung als gelblichgrünes Öl. Dieses wird von dem übrigen getrennt, mit Tierkohle gereinigt und aus Äther umgelöst, in dessen Rückstand es als gelbliche Masse bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach dem Zerreiben des spröden Rückstandes weißes Pulver, geschmacklos, von neutraler Reaktion, bei 72° schmelzend. Auf höhere Temperatur erhitzt, verbreitet es einen deutlichen Geruch nach Kautschuk. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform, kochendem Aceton und heißem Alkohol; bei hinreichender Konzentration scheidet es sich aus letzterem ölig ab. Absorbiert leicht Brom. Durch Einwirkung konz. Salpetersäure entsteht unter Entwicklung roter Dämpfe ein gelbes, leicht schmelzbares Harz. Konz. Schwefelsäure löst das Echiretin bei gewöhnlicher Temperatur mit blutroter Farbe, die beim Erwärmen braunrot wird. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts; für eine ätherische Lösung und bei 15° wurde als spezifische Drehung ermittelt $[\alpha]_D = +54{,}82°$. Das Echiretin ist wahrscheinlich identisch mit dem Harz, das Heintz[2]) aus der Milch des Kuhbaumes darstellte und dem er die Formel $C_{35}H_{58}O_2$ (alte Atomgewichte) zuschreibt.

Icacin.

Mol.-Gewicht 644,61.
Zusammensetzung: 85,71% C, 11,80% H, 2,49% O.

$C_{46}H_{76}O$.

Vorkommen: Im Weihrauchharz (Hyawa-Gummi oder Conima-Harz), von dem Hyawa- oder Weihrauchbaum (Icica heptaphylla)[3]).

Darstellung: Nach Abtreibung des im Harz enthaltenen ätherischen Öles wird der Rückstand soweit wie möglich getrocknet und mit dem 6fachen Gewicht Alkohol digeriert. Aus der von dem geringen Rückstand abfiltrierten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten der Körper in seidenartigen Nadeln aus, die mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Zur weiteren Reinigung wird aus der 25fachen Menge heißen Petroleums und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Büscheln angeordnete weiße Nadeln vom Schmelzp. 175° aus Alkohol; aus Petroleum Schmelzp. 165—168°. Unlöslich in Wasser, mäßig leicht löslich in kochendem Alkohol oder Petroleum, leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol, unlöslich in Kalilauge.

Konz. Salpetersäure wirkt heftig ein; durch Eingießen der erhaltenen Lösung in Wasser entsteht ein hellgelber, flockiger, bald verharzender Niederschlag. In warmer konz. Schwefelsäure löst sich das Icacin mit hellbrauner Farbe; bei stärkerem Erhitzen tritt Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure auf.

Euphorbon.

Mol.-Gewicht 424,38.
Zusammensetzung: 84,83% C, 11,40% H, 3,77% O.

$C_{30}H_{48}O$ $(C_{27}H_{44}O)$.

Vorkommen: Findet sich zu ca. 40% im Euphorbiumharz, es findet sich ferner im Milchsaft von Euphorbia cattimandoo W. Elliot in Ostindien[4]), ferner von Euphorbia eremocorpus (Euphorbia eremophila A. Cunn) in Californien, von Euphorbia geniculata

[1]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie **178**, 61 ff. [1875].
[2]) Heintz, Poggendorffs Annalen d. Physik **60**, 240 [1843]; **65**, 244 [1845].
[3]) Stenhouse u. Groves, Annalen d. Chemie **180**, 254—256 [1876].
[4]) Henke, Archiv d. Pharmazie **224**, 749 [1886].

Orteg in Südamerika[1]), von Euphorbia Lathyris in Südeuropa[2]), von Euphorbia Tirucalli in Ostafrika und Indien[3]). Henke fand Euphorbon im Milchsafte von 21 Euphorbiaarten[4]).

Darstellung: Grobgepulvertes Euphorbium wird mit Petroläther bis zur Erschöpfung extrahiert. Die erhaltenen Auszüge werden der freien Verdunstung in flachen Schalen überlassen und die sich krystallisiert abscheidenden Anteile in heißem Alkohol gelöst, filtriert und krystallisieren gelassen. Beim Erkalten scheidet sich zuerst amorphes Harz aus, dieses wird durch Abgießen von der Lösung getrennt, die man weiter krystallisieren läßt. Zur Reinigung wird die stark mit Harz verunreinigte Masse wiederholt derselben Behandlung unterzogen[5]). Nach den Angaben von Hesse[6]) wird aus Aceton und Alkohol, nach denen von Henke[7]) aus Petroläther umkrystallisiert. Bei Krystallisation aus Aceton soll es zweckmäßig sein, eine Temperatur von 0° zu wählen[5]). Nach Ottow[8]) ist das beste Krystallisationsmittel für Euphorbon Petroläther und Methylalkohol.

Physiologische Eigenschaften: Euphorbon ist vollkommen geruch- und geschmacklos; auch Lösungen in Alkohol auf die Zunge gebracht, bringen keinen Geschmack noch irgendwelche Reizung der Schleimhäute hervor. An dem „scharfen Prinzip" des Euphorbiums ist das Euphorbon nicht beteiligt[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Aceton weiße, nadelförmige Krystalle, die bei 115—116° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen[5]). Aus Methylalkohol weiße, spröde Krystallwarzen oder Krusten, die bei 110° sintern, bei 114—115° schmelzen, bei 116° eine klare Flüssigkeit bilden. Aus Petroläther in langen weißen, lockeren Nadeln oder Blättchen, die etwas Petroläther ziemlich fest gebunden enthalten, bei 67—68° zu sintern anfangen, bei 71° schmelzen, aber erst bei 75° eine klare Schmelze geben. Beim Erhitzen auf 95° im Vakuum verliert das Produkt den Petroläther[8]). Lösungen des Euphorbons zeigen neutrale Reaktion. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Petroläther und Alkohol, ziemlich schwer löslich in verdünntem Alkohol. Durch Erhitzen des Euphorbons wird meist sein Schmelzpunkt erniedrigt und die Löslichkeit herabgesetzt. Euphorbon dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Nach der Angabe von Ottow[8]) ist für eine 4proz. Lösung in Chloroform bei 15° $[\alpha]_D = +16{,}8255°$, für 20° ist $[\alpha]_D = +16{,}542°$. Nach Tschirch und Paul[5]) ist reines Euphorbon optisch inaktiv. Euphorbon ist im Vakuum unzersetzt sublimierbar und unzersetzt destillierbar. Es gibt die Liebermannsche Cholestolreaktion mit den Farben Rot, Braunrot, Braungelb mit einem Stich ins Grünliche. Bei der Salkowski-Hesseschen Reaktion bleibt das Chloroform farblos, die Schwefelsäure färbt sich orangegelb, nach 10 Minuten tieforange bis rot mit starker Fluorescenz. Die Tropfenfärbung ist blau bis violett. Die Hirschsohnsche Reaktion gibt das Euphorbon mit gelber bis gelbbrauner, nach 24 Stunden braunvioletter Farbe. Bei der Tschugaeffschen Reaktion erzeugt das Euphorbon einen gelben bis rötlichbraunen Farbenton, der nach 24 Stunden rotbraun bis erdbeerfarben wird; es tritt grünliche Fluorescenz auf. Die Machsche Reaktion gibt das Euphorbon mit rötlicher Farbe. Jodadditionsvermögen: nach Hanus ermittelt betrug die Jodzahl im Mittel 100,606, nach der Hüblschen Methode 112,108.

Euphorbon wird in wässeriger und alkoholischer Lösung von Tannin nicht gefällt. Durch Eisenchlorid werden diese Lösungen nicht gefärbt. Durch konz. Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht rotgelbe Färbung[8]). Eine Acetylierung des Euphorbons ist bisher nicht gelungen. Ebensowenig eine Benzoylierung[5]). Es sind im Euphorbon weder Methoxyl- noch Äthoxylgruppen vorhanden. Durch die Kalischmelze wird das Euphorbon angegriffen, es konnte jedoch ein analysierbares Derivat nicht erhalten werden. Alkoholisches Kali wirkt auf Euphorbon nicht ein.

Derivate: Dibromeuphorbon. Erhalten durch Behandlung von in Chloroform gelöstem Petroläther-Euphorbon mit verdünnter Bromlösung. Auf schwierige Weise aus Äther umkrystallisierter Körper von schwachgelber Färbung, bei 81° unscharf schmelzend[8]). Die Analyse zeigte eine doppelte Bindung im Molekül des Euphorbons.

[1]) Nouveaux remèdes **1888**, 433.
[2]) Henke, Archiv d. Pharmazie **224**, 753 [1886].
[3]) Henke, Archiv d. Pharmazie **224**, 751 [1886].
[4]) Henke, Archiv d. Pharmazie **224**, 757 [1886].
[5]) Tschirch u. Paul, Archiv d. Pharmazie **243**, 273ff. [1905].
[6]) Hesse, Annalen d. Chemie **192**, 193ff. [1878].
[7]) Henke, Archiv d. Pharmazie **224**, 729ff. [1886].
[8]) Ottow, Archiv d. Pharmazie **241**, 223—240 [1903].

Brein.

Mol.-Gewicht 442,4.
Zusammensetzung: 81,38% C, 11,39% H, 7,23% O.

$$C_{30}H_{48}(OH)_2\,(?).$$

Vorkommen: Im Manilla-Elemi[1][2]), dem Arbol a brea-Harze von Manilla.

Darstellung: Die alkoholischen Mutterlaugen aus Umkrystallisation von Rohamyrin wurden mit Alkohol von 80—85 Volumprozent ausgekocht; beim Abkühlen wurde ein Gemisch von Amyrin und Brein erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Benzol kann man die beiden verschiedenen Produkte trennen[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol durchsichtige, farblose, anscheinend tafelförmige Krystalle, bei 216—217° schmelzend. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Benzol; aus diesem krystallisierend in krystallbenzolhaltigen, verwitternden Blättern. In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in warmem etwas leichter löslich. Von Alkohol von 97,5 Volumenprozent lösen bei 14° 100 T. 2,7 T. Brein[2]). Nach Baup war der Schmelzpunkt 187°, wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen, die Krystallform rhombische Prismen mit einem Winkel von 110°, deren Endflächen unter 80° zusammenstoßen[1]). Aus heißem Benzol schmale spitzige Blätter mit wahrscheinlich 2 Mol. Krystallbenzol, die an der Luft verwittern. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für eine alkoholische Breinlösung, die in 100 ccm 1,008 g Substanz enthielt und eine Temperatur von 15,5°, war $[\alpha]_D = +65{,}5°$. Brein ist ein ausgesprochen zweiwertiger Alkohol; mit Acetanhydrid gibt es ein Diacetylderivat, aus dem es durch Verseifen mit alkoholischem Kali wiedergewonnen werden kann. Durch Behandlung mit Natrium in amylalkoholischer Lösung wird das Brein nicht verändert. Eine Spur von Brein, in einigen Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst, gibt auf Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure eine klare gelbe Lösung, die sich nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, schwarzbraun färbt. Brein ist vielleicht ein Oxyamyrin, es ist jedoch sicher verschieden von dem künstlich dargestellten Oxyamyrin $C_{30}H_{47}O \cdot OH$, das durch Oxydation von α-Amyrinacetat mit Chromsäure erhalten worden ist.

Derivate: Breinacetat $C_{30}H_{48}(C_2H_3O_2)_2$. Wird erhalten durch Kochen von Brein während einiger Stunden mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, Ausfällen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Ligroin[2]). Große, oft zu Drusen vereinigte, spitze Tafeln, bei 196° schmelzend. Wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und kaltem Ligroin, leicht in heißem Ligroin. Wird das Breinacetat mit Brom behandelt, so tritt anfänglich schnell, dann langsamer Entfärbung unter Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Bei vorheriger Lösung in 2 Tropfen Chloroform gibt es mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion.

Angelicin.

Mol.-Gewicht 262,24.
Zusammensetzung: 82,44% C, 11,41% H, 6,15% O.

$$C_{18}H_{30}O.$$

Vorkommen: In der Angelicawurzel[3])[4]).

Darstellung:[4]) Getrocknete und geschnittene Angelicawurzeln wurden während einiger Stunden mit Alkohol extrahiert und der Rückstand in gleicher Weise nochmals behandelt. Die filtrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, wobei sich eine obere dickflüssige Schicht und eine untere braungelbe von geringerer Konsistenz bildeten. Von der oberen Schicht, dem Angelicabalsam, wurde durch Behandlung mit Kalilauge ein ätherisches Öl, das Angelicaöl, abdestilliert. Die vom Öl befreite alkoholische Flüssigkeit wurde eingedampft und dann mit Wasser aufgenommen, wobei ein wachsartiger Körper, Angelicawachs, im Rückstand blieb. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und in die von einem harzartigen Rückstand abfiltrierte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Beim Verdunsten der vom Kaliumbicarbonat abfiltrierten Lösung schieden sich feine prismatische Krystalle ab, die schwierig von der sie durchsetzenden schmierigen Mutterlauge zu trennen waren. Ausbeute im besten Falle 4 g auf 15 kg Wurzel.

[1]) Baup, Annales de Phys. et de Chim. [2] **31**, 108 [1826].
[2]) Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2467ff. [1906].
[3]) Buchners Repertorium f. Pharm. **26**, 145.
[4]) Brimmer, Annalen d. Chemie **180**, 269—278 [1876].

Physikalische und chemische Eigenschaften:[1]) Leichte, weiße, perlmutterglänzende Blättchen ohne Geruch und Geschmack, bei 126,5° schmelzend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und fetten Ölen. Der Körper zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit dem Hydrocarotin von Husemann[2]) und ist wahrscheinlich mit diesem identisch. Starke Kalilauge wirkt nicht ein, ebensowenig Salzsäure und gewöhnliche Salpetersäure; durch rauchende Salpetersäure bildet sich wahrscheinlich eine Nitroverbindung. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot. Mit Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser in einer Silberschale geschmolzen, färbt sich das Angelicin gelb. Brom färbt die Krystalle erst dunkelgelb, nach 24 Stunden bildet sich eine schwarzbraune amorphe Masse, die lebhaft Bromwasserstoff entwickelt. Das gereinigte Bromsubstitutionsprodukt stellt ein gelbes Pulver dar, das bei 160° sich dunkler färbt, sich bei 170° schwärzt und bei höherer Temperatur vollständig verkohlt.

Urson.

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 456,38.
Zusammensetzung (inkl. $2\,H_2O$): 73,17% C, 10,57% H, 16,26% O.

$$C_{30}H_{48}O_3 = O\begin{cases}C_{15}H_{24}\\C_{15}H_{23}\end{cases}O\ ^3)$$
$$\text{HO}$$

Vorkommen: In den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi)[4]). In den Blättern einer neuholländischen Epacrisart[5]).

Darstellung: Durch Behandlung der grobgepulverten Blätter der Bärentraube im Mohrschen Extraktionsapparat mit dem gleichen Gewicht Äther. Aus dem dunkelgrünen Auszug scheiden sich reichliche Mengen eines krystallinischen Pulvers ab, welches durch wiederholtes Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose seidenglänzende Nädelchen ohne Geruch und Geschmack, bei 264—266° schmelzend[3]). Nach früheren Angaben von Hlasiwetz[6]) Schmelzp. 198—200° (Nach demselben Autor sollte das Urson mit dem von Schrötter[7]) aus der Braunkohle vom Hart dargestellten „Hartin" identisch sein.) In der Hitze relativ leicht zersetzbar, nicht unzersetzt flüchtig, nicht sublimierbar. Unlöslich in Wasser und in wässerigen Alkalien, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol. Aus der siedendheißen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Teil des Ursons gelatinös aus. Ebenso erstarrt eine heiß bereitete Lösung in Essigäther und Eisessig beim Erkalten gelatinös. Bei Lösen in Aceton sowie in Chloroform tritt Quellung auf. Benzol und Petroläther lösen schwer ohne Quellung. Toluol, Xylol und Cumol lösen leicht in der Wärme, die Lösungen erstarren gelatinös; ähnlich verhält sich Naphthalin. Konz. Schwefelsäure löst mit orangegelber, allmählich dunkelbraun werdender Färbung. Löst man Urson in Essigsäureanhydrid und fügt nach dem Erkalten konz. Schwefelsäure hinzu, so tritt eine schöne rote Färbung ein, welche rasch in Violett, dann durch Blau in Grün übergeht. Setzt man nach dem Zusatz von Schwefelsäure einen Tropfen Wasser zu, so schlägt die rote Färbung sofort in Grün um. Gleiche Reaktion zeigt das von Goldschmiedt und Jahoda dargestellte Gentiol[8]), das dem Urson sehr nah zu stehen scheint. Mit Phosphorpentachlorid reagiert das Urson schon in der Kälte ziemlich energisch, doch resultieren hierbei schmierige Produkte. Brom wirkt in Schwefelkohlenstofflösung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Es resultiert ein braungelb gefärbter, amorpher Körper. Durch Oxydation von in Eisessig gelöstem Urson mit Chromsäure entstehen Körper von ausgesprochen saurer Natur, deren Schmelzpunkte zwischen 178° und 210° lagen, die aber nicht ganz rein erhalten werden konnten. Über Reduktionsversuche vgl. Gintl[3]).

[1]) Brimmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 269—278 [1876].
[2]) Husemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 200ff. [1861].
[3]) Gintl, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **102**, IIb, 246ff [1893].
[4]) Trommsdorff, Archiv d. Pharmazie **90**, 273.
[5]) Rochleder u. Tonner, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **53**, II, 519.
[6]) Hlasiwetz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **26**, 293.
[7]) Schrötter, Poggendorffs Annalen d. Physik **59**, 46.
[8]) Goldschmiedt u. Jahoda, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **100**, II, 448ff [1891].

Paltreubin.

Mol.-Gewicht 426,40.
Zusammensetzung: 84,42% C, 11,82% H, 3,76% O.

$C_{30}H_{50}O$.

Vorkommen: In den Blättern von Palaquium Treubi[1])[2]).

Darstellung: Man fällt aus dem konz. Toluolauszug der Blätter von Palaquium Treubi in der Siedehitze durch Alkohol den Kohlenwasserstoff der Gutta aus, dampft das Filtrat zur Trockne und erschöpft den Rückstand so lange mit siedendem Alkohol, bis die Lösung sich beim Erkalten nicht mehr trübt. Als Rückstand hinterbleibt das Paltreubin, welches man durch Krystallisation aus siedendem Benzol reinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, klinorhombische Blätter, bei 260° schmelzend, bei 230° in langen Prismen sublimierend. Optisch inaktiv, löslich in heißem Benzol und Toluol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Ist isomer mit den Amyrinen, mit denen es auch in bezug auf die Reaktionen weitgehende Ähnlichkeit hat. Bei 24stündigem Erhitzen im Rohr auf 175° mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Gemisch von α- und β-Paltreubylacetat, das durch Krystallisation aus Äther getrennt werden kann. Die Chloroformlösung des Paltreubins färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure braun.

Derivate: α-Paltreubylacetat $C_{30}H_{49}O \cdot COCH_3$. Klinorhombische Prismen aus Benzol, 0,8018 : 1 : ?, bei 235° schmelzend, optisch inaktiv, ziemlich leicht löslich in Äther. Beim Verseifen mittels alkoholischer Kalilauge entsteht

α-Paltreubylalkohol $C_{30}H_{49}OH$. Aus Benzol Nadeln, bei 190° schmelzend, optisch inaktiv.

β-Paltreubylacetat $C_{30}H_{49}O \cdot COCH_3$. Farblose, klinorhombische Prismen aus Benzol, von denen des α-Paltreubylacetates verschieden (1,4687 : 1 : 4,4930). Schmilzt bei 290°, sehr wenig löslich in Äther, im Gegensatz zum α-Paltreubylacetat.

Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entsteht

β-Paltreubylalkohol $C_{30}H_{49}OH$. Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 295°. Wenig löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Benzol, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Sublimiert bei 270—275° in prismatischen Nadeln.

Der β-Paltreubylalkohol ist in der Rohgutta der Blätter von Palaquium Treubi nicht enthalten. Er ist jedoch identisch mit einem natürlichen Produkt der Blätter von Palaquium Gutta und von Palaquium Borneense, außerdem mit einem Alkohol, welchen Jungfleisch und Leroux aus den bei der technischen Reinigung der Blättergutta abfallenden Produkten isoliert haben.

Das Paltreubin ist nach der Ansicht derselben Autoren[1]) ein einheitlicher Alkohol, der sich bei Esterifizierung durch Essigsäureanhydrid isomerisiert.

Phasol.

Mol.-Gewicht 220,19.
Zusammensetzung: 81,81% C, 10,90% H, 7,29% O.

$C_{15}H_{24}O$.

Vorkommen: Findet sich in den Samenschalen von Phaseolus vulgaris.

Darstellung: Die Samenschalen wurden mit Äther extrahiert und aus dem Extrakt der Äther verjagt. Die als Rückstand bleibende zähe gelbe Masse wurde mit alkoholischem Kali verseift, die so erhaltene Lösung eingedunstet und der Verdampfungsrückstand mit Wasser und Äther durchgeschüttelt. Die abgehebelte ätherische Lösung wurde der Destillation unterworfen; der Destillationsrückstand, der ein Gemenge mehrerer Substanzen bildete, wurde gereinigt und schließlich durch fraktionierte Destillation Paraphytosterin und Phasol gewonnen[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert kleine, zu Gruppen vereinigte Tafeln ohne Krystallwasser, bei 189—190° schmelzend. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in Äther, Chloroform und Benzol, in Chloroform schwerer löslich als Cholesterin und Phytosterin. Das Phasol gibt Cholestolreaktion und die Hessesche Reaktion, jedoch weit schwächer als die

[1]) Jungfleisch u. Leroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1218—1221 [1906].
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. **24**, 5—16 [1906].
[3]) Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 428ff. [1891].

Cholesterine. Es ist möglich, daß diese Reaktionen nicht von dem Phasol selbst gegeben werden, sondern von beigemischtem Paraphytosterin. Phasol dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für eine Lösung, die in 10 ccm 0,3671 g Phasol enthielt und für eine Temperatur von 16° war $[\alpha]_D = +30{,}6°$ [1].

Vitin.

Mol.-Gewicht 304,26.
Zusammensetzung: 78,94% C, 10,52% H, 10,54% O.

$$C_{20}H_{32}O_2 = C_{20}H_{31}O \cdot OH.$$

Vorkommen: In dem Wachsüberzug der Traubenbeeren der einheimischen Reben (Vitis vinifera)[2] sowie auch anderer Rebenarten, besonders ausländischer.

Darstellung: Um den Wachsüberzug zu gewinnen, werden die Beeren, ohne sie zu verletzen, mit kleinen Scheren von den Kämmen abgeschnitten und ohne sie zu drücken in Flaschen von 10—15 l mit Chloroform übergossen. Nachdem dieses mehrere Tage eingewirkt hat, wird es abgegossen, filtriert und das Chloroform eingedampft. Es bleibt ein fester, gelblichbrauner, balsamisch riechender Rückstand, der pro 100 kg Beeren 16—90 g beträgt. Der Rückstand wird in abs. Alkohol eingetragen und im Wasserbade erwärmt, von der nach dem Erkalten abgeschiedenen gallertartigen Masse abfiltriert, das klare, schwachgelbe Filtrat etwas eingeengt und zur Krystallisation gestellt. Nach 24 Stunden scheiden sich feine, konzentrisch gruppierte Nadeln aus, die sich nach 14 Tagen zu einem Krystallbrei vereinigen. Zur Reinigung wird nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende Nadeln, rein weiß, ohne Geschmack und Geruch, nach vorübergehender starker Sinterung und Bräunung bei 250—255° schmelzend. Vollständig unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, etwas weniger löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. In Benzol, Toluol und Xylol ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, ebenso in Aceton und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich dagegen in Petroläther. Durch Eisessig wird es in der Wärme leicht gelöst und beim Erkalten gelatinös ausgeschieden. Phenol vermag namentlich in der Wärme größere Mengen aufzunehmen. In verdünnter wässeriger Alkalilösung, ebenso in Natriumcarbonat löst es sich schwer. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für eine alkoholische Lösung mit einem Gehalt von 0,4175 g auf 100 ccm und bei 18° ermittelt war die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +59{,}87$. Verdünnte Säuren sind ohne merkliche Einwirkung. Durch konz. Schwefelsäure wird das Vitin orangerot gefärbt und teilweise gelöst. Mit konz. Salpetersäure färbt es sich in der Kälte schwach rötlich; beim Erwärmen löst es sich unter starker Entwicklung brauner Dämpfe. Löst man eine geringe Menge Vitin in 3—4 Tropfen Essigsäureanhydrid unter Erwärmen und läßt nach dem Erkalten viel konz. Schwefelsäure hinzufließen, so resultiert eine purpurrote Lösung, die beim Verdünnen stark fluoresciert und deren Absorptionsspektrum eine starke Auslöschung zwischen E und b zeigt. Setzt man nur wenige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, so wird eine tiefblauviolette Färbung erhalten, deren Spektrum eine schwache Auslöschung zwischen C und D und ein breites Band bei E zeigt. Verdampft man Vitin mit Salzsäure und Eisenchlorid unter mäßigem Erwärmen bis zur Trockne, so entsteht zuerst eine rotviolette, dann eine blauviolette Färbung, die schließlich in ein schmutziges Dunkelgrün übergeht. Die Reaktion ist sehr ähnlich der des Cholesterins. Brom wirkt auf Vitin substituierend ein. Alkalische Silbernitratlösung wird von Vitin nicht reduziert.

Derivate: **Ammonsalz** $C_{20}H_{31}(NH_4)O_2 \cdot C_{20}H_{32}O_2$. Entsteht durch Versetzen der alkoholischen Vitinlösung mit Ammoniak im Überschuß und darauffolgende Verdünnung mit Wasser. Lange, nadelförmige Krystalle, schwer löslich in Alkohol.

Kalksalz $(C_{20}H_{31}O_2)_2Ca \cdot 2\,C_{20}H_{32}O_2$. Vitin wird in abs. Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali genau neutralisiert, sodann mit der mehrfachen Menge Wasser verdünnt, mit Chlorcalciumlösung versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Lange, feine Nadeln.

Kupfersalz $(C_{20}H_{31}O_2)_2Cu \cdot 2\,C_{20}H_{32}O_2$. Ebenfalls durch doppelte Zersetzung, jedoch in etwas modifizierter Weise erhalten. Hellblaue, kleine, nadelförmige Krystalle.

Bleisalz $(C_{20}H_{31}O_2)_2Pb \cdot 2\,C_{20}H_{32}O_2$. Wird auf dieselbe Weise wie das Kalksalz mit essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Amorph.

[1] Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 428ff. [1891].
[2] Seifert, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **102**, IIb, 675—693 [1893].

Silbersalz $C_{20}H_{31}O_2 \cdot Ag \cdot C_{20}H_{32}O_2$. Die alkoholische, mit Kalilauge genau neutralisierte Lösung von Vitin wird mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt und sodann mit Wasser verdünnt. Das Silbersalz ist in Äther löslich.

Es scheint, daß Vitin nur saure Salze bildet.

Monoacetylvitin $C_{20}H_{31}O_2(C_2H_3O)$. Durch Erhitzen von Vitin mit der gleichen Menge geschmolzenen Natriumacetats mit Essigsäureanhydrid im Überschuß während 6 Stunden am Rückflußkühler auf 150°. Aus Benzol lange, nadelförmige Krystalle, sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol. Schmelzpunkt nach vorhergehender Sinterung und Bräunung 239°.

Rhamnol.

Mol.-Gewicht 290,27.

Zusammensetzung: 82,69% C, 11,80% H, 5,51% O.

$C_{20}H_{34}O$.

Vorkommen: In der Cascararinde.

Darstellung: Es wird erhalten durch Hydrolyse des aus der Rinde extrahierten Fettes[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Alkohol, bei 135—136° schmelzend, wenig löslich in kaltem Aceton, Alkohol, Wasser und Eisessig, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol. Das Rhamnol ist identisch mit dem aus Ko-sam-Samen isolierten Alkohol[2]). Vielleicht auch identisch mit Quebrachol. Für eine Chloroformlösung war die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{22} = -31°$, $c = 4{,}296$.

Derivate: Acetylverbindung $C_{22}H_{36}O_2$. Krystalle aus Alkohol, bei 117° schmelzend.

Casimirol.

Mol.-Gewicht 404,38.

Zusammensetzung: 80,12% C, 11,97% H, 7,91% O.

$C_{27}H_{48}O_2$[3]).

Vorkommen: In der Casimiroa edulis La Llave aus der Familie der Rutaceen, einer in Mexiko in Mittelamerika weitverbreiteten Pflanze, deren Früchte als Obst vielfach genossen werden.

Darstellung: Bei Extraktion von mit Kalk vermengtem Samenpulver durch Äther und Einengen des erhaltenen Auszuges. Der ausfallende weißliche Körper wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln, bei 207° schmelzend. Leicht löslich in abs. Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in verdünntem Alkohol, Äther, Petroläther, Essigäther, Amylalkohol, Benzol. In konz. Schwefelsäure mit schön roter Farbe löslich.

Reaktionen: Bei Lösung in Chloroform und Schütteln mit konz. Schwefelsäure wird die Chloroformschicht blaßrötlich bis feuerrot, die Schwefelsäureschicht gelb mit grünlicher Fluorescenz (Hessesche Reaktion). Bei Lösung in Essigsäureanhydrid und Zutröpfeln von konz. Schwefelsäure entsteht eine rotviolette, später in Blaugrün übergehende Färbung (Liebermannsche Reaktion). Bei Lösung einer kleinen Menge in 5 ccm Chloroform und Zufügen von 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure bildet sich Rotfärbung (Likiernikssche Reaktion). Fügt man zu einer kleinen Menge Substanz 2 Tropfen Eisenchloridlösung, 1 Tropfen Salzsäure und 2 g Chloroform, erhitzt bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne, fügt nach dem Abkühlen etwas Chloroform hinzu, läßt kalt verdunsten und erhitzt den Rückstand, so tritt violette, dann blauviolette, schließlich schmutziggrüne Färbung ein. Verreibt man eine kleine Menge Substanz mit Jod-Jodkaliumlösung und befeuchtet mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so tritt zuerst eine violette, dann eine schmutzigbraune Färbung auf.

---

[1]) Jowett, 52. Jahresversammlung d. Amer. Pharm. Association, September 1904; Chem. Centralbl. **1905**, I, 388—389.

[2]) Power u. Lees, Yearbook of Pharm. **1903**, 503.

[3]) Bickern, Archiv d. Pharmazie **241**, 173—174 [1903].

Arnidiol.

Mol.-Gewicht 414,41.

Zusammensetzung: 81,08% C, 11,20% H, 7,72% O.

$C_{28}H_{46}O_2 = C_{28}H_{44}(OH)_2$. Möglicherweise auch $C_{29}H_{46}(OH)_2$.

Vorkommen: In den Blüten der Arnica montana L.[1]).

Darstellung: Man digeriert die Blüten zweimal je 14 Tage lang mit niedrig siedendem Petroläther, dampft ab, nimmt den Rückstand mit viel heißem Aceton auf und läßt die Kohlenwasserstoffe auskrystallisieren. Man destilliert das Aceton ab, verseift das zurückbleibende Öl mit alkoholischer Kalilauge, nimmt nach Verjagen des Alkohols die gebildete Seife in Wasser auf und neutralisiert das überschüssige Alkali mit Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung stark eingeengt und der Krystallisation überlassen. Das abgeschiedene unreine Arnidiol wird in Aceton aufgelöst, von den beigemengten unlöslichen Kohlenwasserstoffen durch Filtrieren getrennt, das Aceton abdestilliert und der Rückstand zunächst aus 25% benzolhaltigem Alkohol und schließlich aus reinem Alkohol umkrystallisiert. In der ätherischen Mutterlauge des Roharnidiols bleibt eine sirupöse Substanz, die arnidiolhaltig ist und mit dem Arnicin früherer Autoren identisch ist. Das Arnicin scheint aus durch Kalilauge schwer verseifbaren Estern des Arnidiols zu bestehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gut ausgebildete Krystalle von rhomboedrischem Aussehen, 1 Mol. Krystallalkohol enthaltend, das sie zwischen 115—120° verlieren. Bei raschem Umkrystallisieren aus Alkohol manchmal lange Prismen, die sich jedoch in Berührung mit der Mutterlauge rasch in die gewöhnliche rhomboedrische Form verwandeln[2]). Schmelzpunkt des wasserfreien Alkohols 249—250° (korr.), bei höherer Temperatur sublimierend. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Für eine 1,26proz. Acetonlösung ermittelt, ist $[\alpha]_D^{15} = +62{,}8°$. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Das Arnidiol gibt die Farbenreaktionen der Phytosterine. Bei Erhitzen mit Trichloressigsäure tritt Rotfärbung auf.

Derivate: Diacetylderivat $C_{28}H_{44}(OCOCH_3)_2$. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid während drei Stunden auf 140—150°. Aus Alkohol meistens ziemlich große Oktaeder vom Schmelzp. 181—183° (Maquennescher Block); bisweilen in langen Prismen, Schmelzp. 100—101°, bisweilen amorphe, undurchsichtige Kugeln. Spezifische Drehung der Oktaeder: (4proz. Benzollösung) $[\alpha]_D = +74{,}2°$[3]).

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{44}(OCOC_6H_5)_2$. Durch Kochen des Arnidiols während einiger Minuten mit Benzoylchlorid, Lösen des Reaktionsgemisches in Alkohol, Eindampfen der Mischung zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform, Versetzen der Lösung mit Alkohol und Eintragen der sich hierbei abscheidenden Blättchen in kaltem Alkohol. Krystallpulver, in kaltem Alkohol fast unlöslich, Schmelzp. 223°.

Arnidiolphenylurethan $C_{28}H_{44}(OCONHC_6H_5)_2$. Durch $^1/_2$stündige Erhitzung des Arnidiols mit der theoretischen Menge Phenylisocyanat in Benzollösung auf dem Wasserbade, Abdestillieren des Lösungsmittels und Krystallisierenlassen des Rückstandes aus Alkohol[4]). Krystalläther enthaltende Krystalle, die an der Luft sehr rasch matt werden und gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. Beim raschen Erhitzen des Körpers entsteht unter Entwicklung von etwas Phenylisocyanat ein Sublimat von Dibenzylharnstoff. Beim Erhitzen des Arnidiolphenylurethans mit Ammoniak im Schießrohr auf 150—180° tritt Spaltung in Arnidiol, Kohlensäure und Anilin ein. Beim trocknen Erhitzen im Rohr auf 350° tritt eine Spaltung ein im Sinne der Gleichung $C_{28}H_{44}(OCONHC_6H_5)_2 = 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,CO_2 + C_{28}H_{42}$. Es bilden sich also außer Anilin und Kohlensäure noch geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der vom Verfasser als

Arnidien $C_{28}H_{42}$ bezeichnet wird.[4]) Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in Benzol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Schmelzp. 234—236°. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tritt zunächst violette Färbung auf, die rasch in Braunviolett übergeht. Beim Versetzen mit Chloroform und Schwefelsäure färbt sich die Säure gelb ohne Fluoreszenz, während das Chloroform farblos bleibt. Bei höherer Temperatur entsteht ein sofort krystallisierendes Sublimat. Das Arnidien entsteht auch bei $^1/_2$stündigem Erhitzen des Phenylurethans im offenen Rohre im Metallbade auf 350°, entsprechend der Gleichung $C_{28}H_{44}(OCONHC_6H_5)_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2 + H_2O + C_{28}H_{42}$.

[1]) Klobb, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 763—765 [1904].
[2]) Klobb, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1075—1078 [1905].
[3]) Klobb, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1700—1701 [1905].
[4]) Klobb, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 741—744 [1906].

Friedelin.

Mol.-Gewicht 618,56.
Zusammensetzung: 83,42% C, 11,41% H, 5,17% O.

$C_{43}H_{70}O_2$.

Vorkommen: Im Kork, der Rinde der Korkeiche[1]).

Darstellung: Kork wird mit Chloroform extrahiert, das Chloroform abgedampft und der Rückstand mit Alkohol bei mittlerer Temperatur behandelt, wobei andere Stoffe als Cerin und Friedelin in den Alkohol gehen. Der verbleibende Rest wird mit warmem Chloroform behandelt und heiß filtriert, um eventuelle harzige Beimengungen zu entfernen. Bei Erkalten der Chloroformlösung scheidet sich bald Cerin aus, während aus der abgesaugten Mutterlauge bei weiterem Einengen Friedelin auskrystallisiert, das durch Aufnehmen in Benzin und Kochen mit Tierkohle gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol lange platte Nadeln, weiß und glänzend, bei 263—263,5° schmelzend. Löslich in denselben Lösungsmitteln wie Cerin, jedoch stets etwas leichter als dieses. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Für eine Lösung von 0,821 g in 100 g Chloroform ermittelt war $[\alpha]_D = -48{,}72°$. Bei Zugabe von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure tritt, identisch mit der Reaktion des Cerins, rosa Färbung auf; im Gegensatz zum Cerin gibt das Friedelin keine Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure.

Onocol (Onocerin).

Mol.-Gewicht 388,35.
Zusammensetzung: 80,34% C, 11,42% H, 8,24% O.

$C_{26}H_{44}O_2$ (nach Hlasiwetz $C_{12}H_{10}O$)[2]).

Vorkommen: In der Wurzel von Ononis spinosa[2]).

Darstellung: Die zerkleinerten Wurzeln werden mit Alkohol ausgekocht und der Extrakt zur dünnen Sirupkonsistenz eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich stark gefärbte Krystalle ab, die abgepreßt und mit kaltem Alkohol gewaschen werden; sie werden aus siedendem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Prismen, bei 232° schmelzend, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Essigäther, Äther, Chloroform, leicht löslich in Amylalkohol und Terpentinöl[3]). Durch Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure unverändert, ebensowenig durch alkoholisches Kali. Das Onocol ist ein zweisäuriger, sekundärer Alkohol[3]).

Chloronocerin[2]). Durch Einwirkung von Chlorgas auf Onocol unter Salzsäureentwicklung entstehend. Harzähnlicher Körper (Formel nach Hlasiwetz $C_{12}H_9ClO$), in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich in Äther.

Acetylderivat[1]). $C_{26}H_{42}O_2(COCH_3)_2$. Krystalle vom Schmelzp. ca. 224°.

Bromiertes Acetylderivat. Amorpher Körper, schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung.

Benzoylderivat. $C_{26}H_{42}O_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. Schmelzp. 175—190°.

Durch Oxydation mit Kaliumchromat in Eisessig entsteht ein Keton

Onoketon $C_{26}H_{40}O_2$, Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 186—187°. Das Hydrazon und das Oxim sind amorph, das Semicarbazon $C_{26}H_{40}O(N \cdot NH \cdot CONH_2)$ krystallinisch, Schmelzp. 175° unter Zersetzung. Durch Chromtrioxyd in Eisessiglösung erfolgt Spaltung in Essigsäure, Buttersäure und eine amorphe Harzsäure $C_{19}H_{29}COOH$, Schmelzp. 75—80°[3]).

Alkohol aus Insektenpulver.

Mol.-Gewicht 400,38.
Zusammensetzung: 83,92% C, 12,09% H, 3,99% O.

$C_{28}H_{48}O$.

Vorkommen: Im persischen oder dalmatinischen Insektenpulver, dem Blütenstaub von Chrysanthemum cinerariaefolium[4]).

[1]) Istrati u. Ostrogowich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1581—1584 [1897].
[2]) Hlasiwetz, Liebigs Jahresber. **1855**, 717.
[3]) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2985—2991 [1896].
[4]) Zuco, Gazzetta chimica ital. **19**, 209—212 [1889].

Darstellung: Insektenpulver wird mit Äther extrahiert, die vorhandenen Fettsubstanzen durch wässerige und alkoholische Kalilauge verseift, vom Ungelösten abfiltriert und die ätherische Lösung in Kältemischung auskrystallisieren gelassen und von einem ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff abfiltriert. Das Filtrat wird abgedampft, nochmals mit alkoholischer Kalilauge behandelt, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung auskrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, farblose Nadeln, leicht löslich in Äther, Benzin und Chloroform, wenig löslich in siedendem Alkohol. Schmelzp. 183°. Gibt die Reaktionen des Cholesterins, besonders die Hessesche Reaktion mit konz. Schwefelsäure und Chloroform.

Derivate: Acetylderivat $C_{28}H_{47} \cdot C_2H_3O_2$. Durch Behandlung des Alkohols mit einem starken Überschuß Essigsäureanhydrid. Farblose, glänzende Schüppchen, bei 223° schmelzend.

Benzoylderivat $C_{28}H_{47} \cdot C_7H_5O_2$. Durch Erhitzen des Alkohols mit der vierfachen Menge Benzoesäure während mehrerer Stunden auf 210—240°. Das Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst und zur Entfernung der freien Benzoesäure mit Kalilauge behandelt. Kleine farblose Nadeln, bei 246° unter Zersetzung schmelzend.

Alkohol aus Dacryodes Hexandra.

Mol.-Gewicht 360,34.

Zusammensetzung: 83,26% C, 12,30% H, 4,44% O.

$$C_{25}H_{44}O = C_{25}H_{43}(OH).$$

Vorkommen: Im Harz von Dacryodes Hexandra, das von den lebenden Bäumen dieser in Westindien heimischen Art gesammelt wird[1]).

Darstellung: Die nach der Destillation mit Dampf übrigbleibende Masse wird mit Alkohol extrahiert und der auskrystallisierende Anteil wiederholt aus siedendem Alkohol umgelöst.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln, in Büscheln angeordnet, bei 166—167° schmelzend. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in abs. Alkohol und Benzin. Löslich in konz. Schwefelsäure; durch Zugabe von Wasser wird es aus der Lösung wieder ausgefällt. Unlöslich in wässeriger Kalilauge, wird auch von konz. alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen. Brom- und Chlorderivat konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Konz. Salpetersäure wirkt durch längeres Erhitzen auf den in Eisessig gelösten Körper ein; bei Zusatz von Wasser fällt ein Nitroderivat aus von der wahrscheinlichen Formel $C_{25}H_{40}O(NO_2)_4$. Bei Oxydation der Eisessiglösung mit Chromsäure wird ein Produkt der Formel $C_{50}H_{72}O_{10}$ erhalten, Schmelzp. 149°, nicht krystallisiert, löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, das schwach saure Eigenschaften zeigt.

Derivate: Acetylderivat. Durch Erhitzen mit Eisessig frei oder im geschlossenen Rohr. Kleine glänzende Schüppchen, bei 199—200° schmelzend.

Castorin.

Vorkommen: Im Castoreum[2]).

Darstellung: Das mit gelöschtem Kalk gemischte Castoreum wird mit Wasser ausgekocht und der sich absetzende Niederschlag nach dem Trocknen wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt. Beim Einengen der alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper krystallisiert aus und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt.

Physiologische Eigenschaften: Die Wirkung des Castoreums ist wahrscheinlich nicht dem Castorin, sondern einem darin enthaltenen flüchtigen Öl zuzuschreiben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße Nadeln ohne Geschmack und einem an das Castoreum erinnernden Geruch. Mit Kalihydrat erhitzt, wird kein Ammoniak entwickelt. Durch kochende Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure wird es gelöst und in Form glänzender Blättchen wieder abgeschieden. Löslich in konz. Kalilauge auch in der Kälte.

[1]) More, Journ. Chem. Soc. **75**, 718—722 [1899].

[2]) Valenciennes, Repertoire de chim. appl., Paris **3**, 385; Liebigs Jahresber. **1861**, 802.

Ambrain.

Mol.-Gewicht 364,38.

Zusammensetzung: 82,33% C, 13,28% H, 4,39% O.

$C_{25}H_{48}O$.

Vorkommen: In der grauen Ambra, einer Art Gallen- oder Darmsteine der Pottwale, die sich in den Tropen auf dem Meere schwimmend findet, die auch im Darm von kranken oder toten Pottwalen (Physeter macrocephalus) gefunden worden ist und die zum Parfümieren gebraucht wird[1]).

Darstellung: Der Amber wird mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung eingeengt, bis Krystallisation eintritt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol Nadeln, bei 36° schmelzend. Verhält sich in seinen Reaktionen ähnlich dem Cholesterin. Von Alkali wird es nicht angegriffen. Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht eine nicht näher beschriebene Säure.

[1]) Pelletier, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 24 [1833].

Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe.

Von

Albrecht Thiele-Berlin.

Einleitung.

Die aliphatischen Aldehyde besitzen die Konstitution $\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$ C:O, die Ketone $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$ C:O, sie können demnach aufgefaßt werden als Oxydations- resp. Reduktionsstufe zwischen Alkoholen und Säuren. — Ihr Vorkommen in der Natur beschränkt sich — vom Aceton abgesehen — auf das Pflanzenreich; die höheren Glieder sind fast ausschließlich in ätherischen Ölen gefunden worden. Sie entstehen aus den primären (die Aldehyde) resp. sekundären (die Ketone) Alkoholen durch Oxydation oder durch Reduktionsmethoden aus aliphatischen Säuren; aus Naturprodukten (Stroh, Zucker, Holz) können sie durch trockne Destillation gewonnen werden.

Im tierischen Stoffwechsel wird Formaldehyd zu Ameisensäure, Acetaldehyd zu CO_2 oxydiert, die ungesättigten Aldehyde Citral und Citronellal gehen Glucuronsäureverbindungen ein; für Aceton ist die oxydative Kraft des tierischen Organismus gering. Den Aldehyden kommen reduzierende, lokal stark reizende, zelltötende und blutzersetzende Wirkungen zu, sie gehören zu den Giften von grob anatomischer Wirkung; sie erzeugen mehr (Paraldehyd, Chloralhydrat) oder weniger (Acetaldehyd) Hypnose. Die Ketone besitzen nicht die stark ätzenden Eigenschaften der Aldehyde, Aceton nur in konz. Form; ihre äthylhaltigen Sulfone („Sulfonal", „Trional") wirken gleichfalls hypnotisch. Das Aceton ist physiologisch wichtig wegen seiner Beziehung zur Acidosis.

Die Anfangsglieder der Aldehyde und Ketone sind neutrale, wasserlösliche, leicht flüchtige Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von charakteristischem Geruch, die höheren Glieder sind schwer flüssig, wasserunlöslich und weniger riechend. Oxydation führt die Aldehyde in Säuren mit gleicher Anzahl C-Atome, die Ketone unter Spaltung in Säuren mit weniger C-Atomen im Molekül über (Unterschied); durch Reduktion entstehen die Alkohole, durch deren Oxydation sie selbst entstanden sind. Die sehr reaktionsfähige Carbonylgruppe befähigt sie ferner zu einer Reihe charakteristischer Reaktionen: Sie bilden Additionsverbindungen mit Alkalibisulfiten, Mercaptanen, Blausäure, Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazinen und kondensieren sich, die Aldehyde außerdem polymerisieren sich, bilden mit Alkohol Acetale, reduzieren infolge ihrer leichten Oxydationsfähigkeit ammoniakalische Silberlösung und färben durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violettrot.

A. Aldehyde.

Formaldehyd, Ameisensäurealdehyd.

Mol.-Gewicht 30,02.

Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$$CH_2O = H \cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}.$$

Vorkommen: In der atmosphärischen Luft[1]); im Holzrauch[2]); im Öl (Apopinöl) einer Lauracee auf Formosa[3]); in grünen Pflanzen[4]), so in kleiner Menge in assimilierenden

[1]) Henriet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 67; **138**, 203, 1272 [1904]. — Trillat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 393 [1905].

[2]) Pasqualis, Chemisches Centralbl. **1897**, II, 1012. — Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1613 [1904]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 1089; **57**, 469 [1904].

[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Leipzig, April 1904.

[4]) Pollacci, Chemisches Centralbl. **1899**, II, 881; Bolletino chimico farmaceutico **38**, 601 [1899]. — Gentil, Chem. Centralbl. **1910**, I, 188. — Plancher, Atti della R. Accad. dei Lincei

Blättern[1]) und in besonnten Gräsern[2]); in Verbindung mit Phosphorsäure im Samen von Picea excelsa, der Lupine, Erbse und Linse als PCH_5O_5[3]), wahrscheinlich aber bildet CH_2O sich hier als Spaltungsprodukt aus Inosit[4]).

Bildung: Formaldehyd als Verbrennungsprodukt verschiedener aliphatischer Verbindungen[5]); bei der unvollständigen Verbrennung von Stroh[6]), von Kohlenwasserstoffen[7]), von Äthylnitrat[8]); aus Methylalkohol beim Überleiten über eine glühende Platinspirale[9]) oder durch eine auf Rotglut erhitzte eiserne Röhre[10]), oder durch Einwirkung kolloidaler Platinlösung[11]), oder von feuchtem Chlor[12]); durch Oxydation von Äther $(C_2H_5)_2O$ mittels CuO[13]); durch Oxydation des Methylanilins[14]); durch Oxydation des Äthylalkohols auf chemischem, physikalischem, biologischem Wege in kleiner Menge[15]); beim Erhitzen von Äthylen mit O auf 400° [16]); beim Erhitzen von Chlormethylacetat $C_2H_3O_2CH_2Cl$ mit H_2O im Rohr auf 100° [17]); bei der Einwirkung von Ozon auf Leuchtgas oder des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Sumpfgas und O[18]); aus salzsaurem Allylamin durch Ozon[19]); beim Durchleiten von Trioxymethylen durch ein glühendes Rohr[20]); bei der Destillation von Chloressigsäure durch ein rotglühendes Rohr[21]); beim Glühen von ameisensaurem Kalk[22]); aus Ameisensäure bei 250° in Gegenwart von Tonerde[23]); aus Manilakopal durch trockne Destillation oder durch Oxydation mittels Luftsauerstoff[24]); bei der Elektrolyse von Glykolsäure oder Glycerinsäure[25]); durch elektrolytische Reduktion des Traubenzuckers[26]); beim Erhitzen von Rohrzuckerlösung auf 100—103° [27]), was jedoch bestritten wird[28]); auf 150° erwärmter Zucker bildet CH_2O, auf 200° erwärmter CH_2O (0,2—5,7%), Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methylalkohol und Essigsäure[29]); bei der Einwirkung von $Pb(OH)_2$ oder NaOH auf Traubenzucker neben Pentose[30]) oder beim Stehenlassen wässeriger Lösungen mit schwacher Alkales-

---

Roma [5] **13**, II, 459 [1904]. — Kimpflin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 148 [1907]. — Pollacci, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 199 [1907]. — Vgl. dagegen Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3411 [1904].

[1]) Grafe, Österr. botan. Zeitschr. **1906**, Nr. 8; **59**, 19, 66 [1909].

[2]) Schryver, Chem. News **101**, 64 [1910].

[3]) Posternack, Annal. agronom. **1900**, 362; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 439 [1903].

[4]) Neuberg u. Brahms, Biochem. Zeitschr. **5**, 443 [1907]. — Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 118 [1908]. — Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, 64 [1909].

[5]) Mulliken, Brown u. French, Amer. Chem. Journ. **25**, 111 [1900].

[6]) Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 339 [1910].

[7]) Armstrong, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 473 [1905].

[8]) Pratesi, Gazzetta chimica ital. **14**, 221 [1884].

[9]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 357 [1868]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 152 [1869].

[10]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 596 [1901].

[11]) Glaessner, Österr. Chem.-Ztg. **5**, 337 [1902].

[12]) Brochet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 133 [1895].

[13]) Atkinson u. Durand, Zeitschr. f. angew. Chemie **1907**, 79.

[14]) Bamberger u. Vuk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 703 [1902].

[15]) Voisenet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 40 [1910].

[16]) Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 482 [1879].

[17]) Michael, Amer. Chem. Journ. **1**, 419 [1879].

[18]) Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 298 [1882].

[19]) Harries u. Reichard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 613 [1904].

[20]) Wolkow u. Menschutkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3067 [1898].

[21]) Grassi u. Cristaldi, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 502 [1897].

[22]) Lieben u. Paternò, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 293 [1873]. — Friedel u. Silva, Jahresber. d. Chemie **1873**, 526. — Mulder, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 265; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 366 [1871].

[23]) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 927 [1909].

[24]) Brooks, Chem. Centralbl. **1910**, II, 1054.

[25]) v. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 467 [1894]. — Neuberg, Scott u. Lachmann, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1908]; **24**, 152 [1910].

[26]) Loeb, Biochem. Zeitschr. **22**, 103 [1909].

[27]) Ramsay, Chem. News **98**, 288 [1908].

[28]) La Wall, Amer. Journ. of Pharmacy **81**, 394 [1909].

[29]) Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 454 [1906]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 681 [1906].

[30]) Loeb, Biochem. Zeitschr. **20**, 516 [1909].

cenz[1]); aus d-Fructose durch ultraviolette Strahlen neben CO[2]); bei der zellfreien Zuckergärung[3]); Synthese der CH_2O aus $CO - H_2$ bei Platingegenwart[4]) oder durch dunkle elektrische Entladung[5]); durch Reduktion von CO_2 in wässeriger Lösung mittels Magnesium[6]) oder Palladiumwasserstoff[7]); durch Einwirkung von Sonnenlicht auf CO_2 in Uranacetatlösung und bei Gegenwart von Substanzen, die sich mit CH_2O verbinden[8]); durch Einwirkung ultravioletter Strahlen auf CO_2 und nascierenden H[9]); aus CO und H_2 durch Quecksilberdampfbeleuchtung[10]); ferner bildet sich CH_2O noch aus Oxymethylphthalimid durch Erhitzen[11]); aus Dimethylanilinoxyd[12]); aus o-Aminodimethylanilin[13]).

Darstellung: Durch Methylalkohol von 40—50° wird Luft geleitet und das Gasgemenge von Luft und Methylalkohol durch ein 5 cm langes, in einem mäßig erhitzten, zylindrischen Rohre befindliches Kupferdrahtnetz gesaugt. Das Reaktionsprodukt wird in einem Kolben aufgefangen und bei niedriger Temperatur verdichtet[14]). Sonstige Darstellungen des CH_2O, die auf Oxydation des Methylalkohols beruhen[15]). Darstellung durch Oxydation von Methan mittels Luftsauerstoff bei Gegenwart von Cu, Asbest, Bimsstein[16]). Durch Elektrolyse einer Lösung von Natriumacetat und Natriumperchlorat[17]). Durch Erhitzen von ameisensaurem Zinn[18]); aus Ameisensäure[19]). Darstellung von gasförmigem CH_2O aus polymerisiertem[20]) oder wässerigem CH_2O[21]). Darstellung aus Methylal durch konz. H_2SO_4[22]). Apparat zur technischen Darstellung[23]).

Nachweis:[24]) Wässerige Formaldehydlösung gibt mit etwas salzsaurem Phenylhydrazin und einigen Tropfen $FeCl_3$ versetzt und mit verdünnter H_2SO_4 übersättigt eine allmählich stärker werdende Rotfärbung[25]). Phloroglucin + NaOH ruft in Formaldehydlösung eine allmählich wieder verschwindende Rotbraunfärbung hervor. Resorcinnatronlauge in der

---

[1]) Loeb u. Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **23**, 10 [1910].

[2]) Bierry, Henri u. Ranc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, Nr. 4 [1910].

[3]) Lebedew, Biochem. Zeitschr. **10**, 454 [1908].

[4]) Chapman u. Holt, Proc. Chem. Soc. **21**, 171 [1905].

[5]) de Hemptinne, Chem. Centralbl. **1897**, II, 1045. — Losanitsch u. Jovitschitsch, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 136 [1897]. — Löb, Landw. Jahrbücher **34**, 805 [1905]; **35**, 541 [1906].

[6]) Fenton, Proc. Chem. Soc. **23**, 83 [1907].

[7]) Bach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 479 [1898]. — Jahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 989 [1889].

[8]) Bach, Chem. Centralbl. **1898**, II, 42. — Dagegen: Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3411 [1904]. — Loeb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3593 [1904].

[9]) Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 282 [1906]. — Stoklasa u. Zdobnicky, Chem.-Ztg. **34**, 945 [1910]; Biochem. Zeitschr. **30**, 432 [1911].

[10]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1690 [1910]; **151**, 395 [1910].

[11]) Sachs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1227 [1898].

[12]) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1899 [1899].

[13]) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1906 [1899].

[14]) Löw, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 324 [1886]. — Kablukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 194 [1882]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1686 [1878]. — Tollens, Berichte d. Deutsch chem. Gesellschaft **15**, 1629 [1882]; **19**, 2135 [1886]. — Blanc u. Pleschke, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 45 [1911].

[15]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 598 [1901]. — Klar, D. R. P. 21 278; 106 495; 108 274 [1898]. — Glock, D. R. P. 21 523, 109 014 [1898]. — Walter, D. R. P. 168 291 [1904] — Orlow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 1023 [1908]; **40**, 796 [1908] — Sauerstoff- u. Stickstoffindustrie Hausmann & Co., D. R. P. 214 155 [1906].

[16]) Glock, D. R. P. 109 014 [1898].

[17]) Moest, D. R. P. 138 442 [1901].

[18]) Goldschmidt, D. R. P. 183 856 [1906].

[19]) Bad. Anilin- u. Sodafabriken, D. R. P. 185 932 [1905].

[20]) Chem. Fabrik Griesheim, D. R. P. 217 944 [1908]. — Carteret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 819 [1908].

[21]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 212 843 [1906].

[22]) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1841 [1886].

[23]) Trillat, D. R. P. 55 176 [1889]. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **2**, 553.

[24]) Goldschmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 536 [1905].

[25]) Arnold u. Menzel, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **5**, 353 [1902]. — Rimini, Chemisches Centralbl. **1898**, I, 1152.

Hitze Rotfärbung[1]). Kondensation mit p-Dihydrazinodiphenyl $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot HN : N \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_4HN : N \cdot CH_2 \end{matrix}$ [2]). — CH_2O gibt mit Kodein und H_2SO_4 charakteristische Violettfärbung[3]). Mit Morphinchlorhydrat entsteht in verdünnter H_2SO_4-Lösung Purpurfärbung, die in Indigblau übergeht[4]). Mit Diphenylamin in konz. H_2SO_4 (1 proz. Lösung): Grünfärbung[5]). Beim Erhitzen einer CH_2O-Lösung mit HCl-Phloroglucinlösung entsteht eine weiße Trübung[6]). Carbazol in heißem Eisessig gibt bei Gegenwart von HCl oder konz. H_2SO_4 mit CH_2O einen weißen Niederschlag[7]). Nachweis von CH_2O durch Dimethylhydroresorcin[8]), durch Dimethylanilin[9]), durch α-Methylphenylhydrazin[10]), als p-Nitrophenylhydrazon[11]); ferner zeigt CH_2O die gewöhnlichen Aldehydreaktionen: Reduktion ammoniakalischer Silberlösung, Rotviolettfärbung einer mit SO_2 entfärbten Fuchsinlösung und Rotviolettfärbung durch Diazobenzolnatriumlösung + Natriumamalgam. Bei Gegenwart von Acetaldehyd lassen sich Spuren von CH_2O durch Fuchsindisulfit nachweisen[12]); CH_2O wird zum Unterschiede von Acetaldehyd durch verdünnte alkalische Mercurioxyd-Natriumsulfitlösung nicht gefällt[13]). Nachweis von CH_2O in grünen Pflanzen[14]); im Extrakt des virginischen Haselstrauches („Witch Hazel")[15]); in Nahrungsmitteln[16]), im Hackfleisch[17]), in der Milch[18]), im Wein[19]).

Bestimmung des CH_2O: Jodometrische Bestimmungsmethode: Die Formaldehydlösung wird mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung und konz. NaOH versetzt, angesäuert mit HCl und das überschüssige Jod dann mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert: $3\,CH_2O + J_6 = 2\,CHJ_3 + HCO_2H + H_2O$ [20]). Bei Anwesenheit anderer Aldehyde versetzt man die Formaldehydlösung mit KCN (1 : 150 H_2O), gießt das Gemisch in $^1/_{10}$ n-Silberlösung, die mit wenig HNO_3 angesäuert ist und titriert den Überschuß mit NH_4SCN; 1 Mol. CH_2O bindet 1 Mol. KCN [21]). Bestimmung des CH_2O durch Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung zu HCO_2H und Zurücktitrieren des nicht neutralisierten Alkali[22]). Bestimmung beruhend auf Bildung von Hexamethylentetramin in alkalischer (2 n-NaOH) Lösung und Zurücktitration[23]). Bestimmung als Anhydroformanilin $C_6H_5N : CH_2$ [24]), gewichtsanalytische Bestimmung. Behandeln der

[1]) Lebbin, Pharmaz. Ztg. **42**, 18 [1897].
[2]) Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1961 [1899].
[3]) Pollacci, Chem. Centralbl. **1899** II, 881.
[4]) Jorissen, Chem. Centralbl. **1898**, I, 637.
[5]) Grafe, Österr. botan. Zeitschr. **1906**, Nr. 8.
[6]) Weber u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **229**, 317 [1885]. — Vanino, Zeitschr. f. angew. Chemie **1907**, 79.
[7]) Votoček u. Vebely, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 410 [1907].
[8]) Vorländer u. Kalkow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 370 [1899].
[9]) Trillat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 305 [1893]. — Dagegen: Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3985 [1904].
[10]) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1473 [1896].
[11]) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1807 [1899].
[12]) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 529, 832 [1910].
[13]) Leys, Journ. of biol. Chemistry [6] **22**, 107 [1905].
[14]) Kimpflin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 148 [1907]. — Usher u. Priestley, Proc. Roy. Soc. **77**, 369 [1906]. — Bokorny, Chem.-Ztg. **33**, 1141 [1909].
[15]) Puckner, Amer. Journ. of Pharmacy **77**, 501 [1905].
[16]) Jean, Chem. Centralbl. **1899**, I, 641.
[17]) Bremer u. Beythien, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **18**, 733 [1909].
[18]) Rothenfusser, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 589 [1908]. — v. Fillinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 229 [1908]. — Smith, Malys Jahresber. d. Tierchemie **34**, 316 [1905]. — Voisenet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1198 [1905].
[19]) Schuch, Chem. Centralbl. **1906**, I, 501. — Schaffer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 674 [1908].
[20]) Romijn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 19 [1897]. — Fresenius u. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 13 [1905].
[21]) Abderhaldens Biochem. Arbeitsmethoden. Berlin 1910. **2**, 18.
[22]) Blank u. Finkenbeiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2979 [1898]; **32**, 2141 [1899]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 62 [1900]. — Fresenius u. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 13 [1905].
[23]) Herrmann, Chem.-Ztg. **35**, 25 [1911]. — Legler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1333 [1883]. — Lösekann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1565 [1889]. — Kippenberger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 687 [1903].
[24]) Klar, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 116 [1896]. — Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 891 [1893].

Formaldehydlösung mit Chlorkalk und gewichtsanalytische Bestimmung des gebildeten Calciumcarbonats[1]). Gasvolumetrische Bestimmungsmethode[2]). Formaldehydbestimmung in Lösungen[3]). Gewichtsanalytische Bestimmung durch $AgNO_3$[4]). Andere, weniger angewandte Bestimmungsmethoden siehe Literatur[5]). Formalinbestimmung[6]). Bestimmung des CH_2O in der Milch[7]), im Wein[8]), in Formalinprodukten[9]), in der atmosphärischen Luft[10]). CH_2O-Bestimmungsapparat[11]).

Physiologische Eigenschaften: Bedeutung des Formaldehyds für die Assimilationsvorgänge in der Pflanze. Nach v. Baeyer[12]) ist CH_2O das erste Assimilationsprodukt der CO_2 in grünen Pflanzen und wahrscheinlich die Muttersubstanz vieler Zuckerarten. Durch eine Reihe von Versuchen scheint diese Hypothese in neuster Zeit bestätigt zu werden.

Vorkommen des CH_2O in grünen Pflanzen siehe „Vorkommen". Algen assimilieren CH_2O in Form reinen Natriumbisulfitsalzes unter gutem Gedeihen[13]), ebenso die jungen Pflanzen des weißen Senfes bei geringer Beleuchtung[14]). Andere Pflanzen zeigen eine kräftigere als normale Entwicklung bei Ernährung mit Formaldehyddämpfen[15]); verzögertes Wachstum von Weizenpflanzchen[16]); die Keimkraft der Pflanzen wird durch diese oder 1proz. Formalinlösung mehr oder weniger beeinträchtigt[17]). Elodea verträgt eine Konzentration von 0,001%, CH_2O[18]). Phaseolus vulgaris noch mehr[19]). Blütenstaubpflanzen sind verschieden empfindlich, 0,4% Formalin tötet fast alle außer Mais (Windisch). Im Lichte wirkt bei Beginn der Stoffwechseltätigkeit CH_2O wie Gift auf die etiolierten Blätter infolge Mangels an Chlorophyll[20]). Im Dunkeln bildet sich CH_2O aus CO_2 in grünen Pflanzen nicht, sondern nur bei Belichtung; es findet dann auch keine Anhäufung statt, sondern der Formaldehyd geht sofort in eine stabile, schwer hydrolysierbare Verbindung über, woraus erklärlich, warum er für die Pflanze nicht toxisch sein kann[21]). Isolierung eines Additionsproduktes $H_3PO_4 \cdot CH_2O$ aus Erbsen, Linsen usw.[22]). Bildung von CH_2O in einem durch kochendes Wasser „getöteten"

[1]) Bräutigam, Pharmaz. Centralhalle **51**, 915 [1910].

[2]) Riegler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 92 [1901]. — Frankforter u. West, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 714 [1905].

[3]) Lemme, Chem.-Ztg. **27**, 896 [1903].

[4]) Vanino, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 720 [1901].

[5]) Brochet u. Cambier, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 623 [1895]. — Orchard, Chem. Centralbl. **1897**, I, 441. — Grützner, Archiv d. Pharmazie **234**, 634 [1896]. — Clowes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2841 [1899]. — Nicloux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 839 [1897]. — Seyewetz u. Gibello, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 691 [1904]. — Ripper, Monatshefte f. Chemie **12**, 1079 [1900]. — Schiff, Chem.-Ztg. **27**, 14 [1903]. — Vanino, Pharmaz. Centralhalle **44**, 751 [1903].

[6]) Orloff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 1311 [1904]. — Male, Pharmaz. Journ. [4] **20**, 844 [1905].

[7]) Friese, Chem. Centralbl. **1908**, I, 301. — Jones, Chem. News **98**, 247 [1908]. — Rotenfusser, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 589 [1908]. — Shrewsburg u. Knapp, The Analyst **34**, 12 [1909]. — Vanino u. Seitter, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 587 [1901].

[8]) Schaffer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 674 [1908].

[9]) Allemann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **49**, 265 [1910]. — Civelli, Arch. di Farmacol. sperim. **8**, 581 [1909]. — Rüst, Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 138 [1905].

[10]) Romijin, Pharmac. Weekblad **40**, 149 [1903]; Centralbl. f. inn. Medizin **24**, 553 [1903]. — Henriet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1272; **139**, 67 [1904].

[11]) Lockemann u. Croner, Desinfektion **2**, 595, 670 [1909].

[12]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 63 [1870].

[13]) Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **89**, 454 [1902]; **125**, 467 [1908]. — Loew, Botan. Centralbl. **4** [1890].

[14]) Bouilhac u. Giustiniani, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1369 [1902]; **136**, 1155 [1903].

[15]) Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 565 [1909].

[16]) Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1066 [1910].

[17]) Wollny u. Kinzel, Malys Jahresber. d. Tierchemie **28**, 548 [1899]. — Gottstein, Hyg. Rundschau **4**, 776 [1894].

[18]) Treboux, Flora **1903**, 73.

[19]) Grafe, Biochem. Zeitschr. **32**, 122 [1911].

[20]) Grafe u. Vieser, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **27**, 431 [1909].

[21]) Schryver, Proc. Roy. Soc. Ser. B. **82**, 226 [1910].

[22]) Posternack, Annal. agronom. **1900**, 362; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 439 [1903]. Vgl. dagegen Contardi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, I, 64 [1909].

Blatte durch CO_2 im Sonnenlicht und auf Gelatineplatten, die mit einer dünnen Schicht Chlorophyll (aus Weizen) bedeckt sind[1]). CO_2- und CO-Reduktion zu CH_2O siehe unter „Bildung". CH_2O aus CO_2 durch Einwirkung von Sonnenlicht in einer Uranacetatlösung: $3\,H_2CO_3 = [2\,H_2CO_4 + CH_2O] - 2\,H_2CO_3 + O_2 + CH_2O$[2]); CO_2-Reduktion zu Ameisensäure, nicht zu CH_2O, durch nascierenden Wasserstoff[3]). Bildung von Formiaten aus CH_2O durch NaOH[4]). Oxydation des CH_2O zu CO_2[5]). Mit alkoholischer Kalilösung behandelt phosphoresciert er, dieser Vorgang beruht wahrscheinlich auf einem Oxydationsprozeß und ist physiologisch interessant wegen der Analogie des Leuchtens von Noctiula miliaris[6]). Bildung von Kohlenhydraten: Bildung von α-Acrose aus CH_2O[7]); Loews „Formose"[8]); Bildung von i-Arabinoketose durch Kondensation mittels $CaCO_3$[9]); Polymerisation des CH_2O führt zu demselben Zucker wie der aus Glycerin erhaltene[10]); Sorbose aus CH_2O und CO (aus Oxalsäure) bei Gegenwart eines Katalysators (K und Ca) durch mehrmonatliche Sonnenbelichtung[11]); Bildung von Stärke aus CH_2O oder seiner Natriumbisulfitverbindung durch die Zellen von Spirogyra im Lichte bei CO_2-Ausschluß, ebenso aus oxymethylsulfonsaurem Natrium im Dunkeln[12]). Bildung von CH_2O neben Pentose aus Glucose beim Stehen wässeriger Lösungen, deren Alkalescenz etwa der des Blutes entspricht[13]). Vgl. hierzu noch: Glykogenbildung aus CH_2O in tierischer Leber[14]). Durch Einwirkung ultravioletter Strahlen auf CO und H (in statu nascendi) entsteht Formaldehyd, der sich bei Gegenwart von KOH zu Zuckerarten kondensiert[15]). Aufbau und Abbau des Zuckers in der Natur[16]). Während die bisher erwähnten Arbeiten als Stützen der Baeyerschen Hypothese angesehen werden können, kommen die Eulerschen Versuche zu dem Schlusse, daß bisher noch kein Katalysator gefunden ist, der wie das Chlorophyll die Reduktion der CO_2 bewirkt resp. beschleunigt und daß es noch nicht in einwandfreier Weise gelungen ist, CH_2O aus grünen Blättern zu isolieren[17]). — Hypothese der Bildung von Aminosäuren in den Pflanzen aus CH_2O, dem ersten Assimilationsprodukt der Kohlensäure, und HCN, dem ersten Assimilationsprodukt der Salpetersäure[18]). CH_2O als C-Quelle zum Eiweißaufbau der Pflanzen[19]).

---

[1]) Usher u. Priestley, Proc. Roy. Soc., Ser. B. **77**, 311; **78**, 318 [1906]. — Mameli u. Pollacci, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, I, 739 [1908]. — Dagegen Ewart, Proc. Roy. Soc. Ser. B. **80**, 30 [1908].

[2]) Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3985 [1904]; **39**, 1672 [1906]. — Usher u. Priestley, Proc. Roy. Soc., Ser. B. **77**, 311 [1906].

[3]) Lieben, Monatshefte f. Chemie **16**, 211 [1895]; **18**, 582 [1897]. — Royer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **70**, 731 [1870]. — Coehn u. Jahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2836 [1904]. — Loeb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3593 [1904].

[4]) H. u. A. Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2551 [1905]. — Auerbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2833 [1905].

[5]) Delépine, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 938 [1897]. — Geisow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 515 [1904]. — Lyford, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1227 [1907]. — Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 282 [1906]. — Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 478 [1910].

[6]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 321 [1877].

[7]) Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 475 [1889]. — E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 100, 359 [1889].

[8]) Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 270 [1888]; **34**, 51, [1901].

[9]) H. u. A. Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 39, 45 [1906].

[10]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2114 [1890].

[11]) Inghilleri, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 105 [1911].

[12]) Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **125**, 467 [1908]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **9**, 4, 103 [1891].

[13]) Loeb u. Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **23**, 10 [1910].

[14]) Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 636 [1908]; **139**, 428 [1911].

[15]) Stoklasa u. Zdobniky, Chem.-Ztg. **34**, 945 [1910]; Biochem. Zeitschr. **30**, 432 [1911]. — Löb, Biochem. Zeitschr. **31**, 358 [1911].

[16]) Löb, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 117 [1907].

[17]) Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3411 [1904]. — Heinz, Handb. d. experim. Pathol. u. Pharmakol. Jena 1905. **1**, 57.

[18]) Franzen, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissenschaften, math.-naturw. Kl. **1910**, 54.

[19]) Loew, Malys Jahresber. d. Tierchemie **24**, 34 [1895]. — Bach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1499 [1896].

Formaldehyd verstärkt die diastatische Kraft des Malzes[1]); er hemmt (0,05%) die Gärkraft der Hefe[2]), wahrscheinlich indem er bei der Gärung die Zelle durch Hinderung ihres Stoffwechsels tötet, also nicht durch seinen Sauerstoff wirkt[3]). Gegen der Gärflüssigkeit zugesetzten Formaldehyd schützt sich die Hefe durch Ausscheidung oxydierender Enzyme[4]). Formalindämpfe sistieren die Wirksamkeit verschiedener Antikörper und Antigene in trocknem Zustande[5]). Wirkung auf Enzyme[6]). 0,1 proz. Formaldehydlösung wirkt ungünstig auf die Maltase[7]). Auf die Oxydasen der Milch übt er einen günstigen Einfluß aus[8]). Durch 10 proz. Lösung verliert Pepsin seine Wirksamkeit[9]). Die Formaldehyddämpfe stören schon in sehr kleinen Mengen die Entwicklung von Mikroorganismen[10]). Verhalten des Formalins gegen Bakterienarten[11]). Saure Lösungen wirken stärker bakterientötend als neutrale[12]). Konzentrationen von 1 : 1000 töten die meisten Bakterien ab; CH_2O tötet Spaltpilze und Algen 1 : 10 000; Asseln, Würmer 0,5%; Typhusbacillen 1 : 20 000; Milzbrandbacillen 1 : 20 00; Milzbrandsporen 1 : 1000 nach einstündiger Einwirkung; hindert in Verdünnung 1 : 10 000 das Wachstum der Cholera- und Diphtheriebacillen, tötet in 1—3 proz. Verdünnung; Brandmilzsporen im Getreide werden durch 1 proz. Lösung abgetötet[14]); Tuberkelbacillen sind relativ resistent[15]). Wirkung auf Pestbacillen[13]). Toxische Wirkung auf Mücken[16]). Anwendung als Desinfektionsmittel siehe unten.

Für höhere Tiere sind CH_2O-Dämpfe erst nach längerer Einwirkung toxisch. CH_2O ruft Erbrechen hervor und bedingt Verhärtung der Gewebe (Bruni). Er regt die Sekretion von Pankreas und Galle an, hemmt die Verdauung, begünstigt die Blutgerinnung und vermehrt die Abbauprodukte im Harn[17]); nach Guthrie wird die Blutgerinnung verzögert[18]). Das Hämoglobin wird durch CH_2O in Methämoglobin verwandelt[19]); auf das CO-Hämoglobin ist er ohne Einfluß. Blutspektralreaktion bei CH_2O-Gegenwart[20]). Beeinflussung der Leukocyten[21]). Er bedingt intravenös injiziert (Hund) Abnahme der hämolytischen Wirkung des Serums[22]). Verminderung der Kontraktionsfähigkeit und der CO_2-Abgabe des überlebenden Schildkrötenherzens[23]). — Verhalten des CH_2O gegen Eiweiß und Pepton ist verschieden[24]);

---

[1]) Somló u. v. Laszloffy, Österr. Chem.-Ztg. **7**, 126 [1904]. — Bliss u. Novy, Centralbl. f. Physiol. **13**, 144 [1899].

[2]) Buchner u. Antoni, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 206 [1905]. — Wróblewski, Centralbl. f. Physiol. **13**, 284 [1899]. — Hirsch, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1377

[3]) Koch, Amer. Journ. of Physiol. **6**, 325 [1902].

[4]) Lindner, Österr. Brennerei-Ztg. **3**, 326 [1905].

[5]) Rheus, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 64 [1904].

[6]) Bliss u. Novy, Centralbl. f. Physiol. **13**, 144 [1899]. — Loew, Archiv f. d. ges. Physiol. **142**, 517 [1888].

[7]) Bokorny, Chem.-Ztg. **25**, 502 [1901].

[8]) Seligmann, Zeitschr. f. Hyg. **50**, 97 [1905].

[9]) Sawamura, Bulletin of the College of Agriculture Tokyo **5**, 265 [1902].

[10]) Loew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 350 [1886]. — Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1278 [1892]. — Berlioz u. Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 290 [1892]; **119**, 563 [1894].

[11]) Loew, Ein natürliches System der Giftwirkungen. München 1893. — Sommerfeld, Zeitschr. f. Hyg. **50**, 153 [1905]. — Walter, Zeitschr. f. Hyg. **21**, 421 [1896]. — Clark, Botan. Gazette **28**, 289 [1899]. — Tiraboschi, Malys Jahresber. d. Tierchemie **39**, 861 [1910].

[12]) Bruni, Annali Farmacoterapia e Chim. **1899**, 324.

[13]) Schultz, Arch. des Sc. biol. **6**, 397 [1898].

[14]) Künzel, Landw. Versuchsstationen **49**, 461 [1891].

[15]) Spengler, Zeitschr. f. Hyg. **42**, 90 [1903].

[16]) Trillat u. Legendre, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1254.

[17]) Fleig, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thérapie **17**, 147 [1908]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **62**, 298 [1907]. — Tunicliffe u. Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **15**, 33 [1901].

[18]) Guthrie, Amer. Journ. of Physiol. **9**, 187 [1903].

[19]) Stewart, Journ. of Physiol. **26**, 471 [1901].

[20]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1426 [1901].

[21]) Fischer, Journ. f. experim. Med. **6**, 487 [1905].

[22]) Guthrie, Amer. Journ. of Physiol. **12**, 139 [1904].

[23]) Vernon, Journ. of Physiol. **40**, 295 [1910].

[24]) Loew, Malys Jahresber. d. Tierchemie **1888**, 272; Archiv f. d. ges. Physiol. **42**, 517 [1888].

verhindert die Koagulation[1]); Einwirkung auf Pepton-Witte[2]), auf Albumine[3]), führt lösliche Albuminstoffe in unlösliche über[4]); bildet wasserunlösliche Stoffe aus Leim, Gelatine usw.[5]). Die enorme Wirksamkeit des CH_2O als Protoplasmagift ist durch die Leichtigkeit, mit der er sich mit den verschiedenen Eiweißstoffen verbindet, unter Änderung ihrer kolloidalen Eigenschaften verständlich, die Aldehydgruppe greift vor allem in labile Amidogruppen ein. Die Natriumbisulfitverbindung ist unschädlich, ebenso besitzen Verbindungen des CH_2O mit indifferenten, organischen Stoffen (Milchzucker) keine Ätzwirkungen[6]). Die durch CH_2O gehärteten, tierischen Gewebe sind fäulnisunfähig („Formalingerbung“).

Bei nicht letalen Dosen erscheint CH_2O im Harn als Ameisensäure, nicht in der Exspirationsluft[7]). Im Hundeharn findet sich nach Eingabe per os etwa 30% als CH_2O, 16% als Hexamethylentetramin wieder, der größte Teil ist zu CO_2 und HCO_2H oxydiert[8]). Der CH_2O setzt sich im tierischen Organismus in sämtlichen Geweben fest, die Ausscheidung erfolgt durch Darm, Nieren und Lunge[9]). Durch die Peroxydase der Tiergewebe wird er bei Gegenwart von H_2O_2 oxydiert[10]). Die überlebende Schildkrötenleber vermag aus stark verdünnten Formaldehydlösungen Glykogen zu bilden[11]). Oxydation des CH_2O zu CO_2 und HCO_2H durch frische Organextrakte[12]).

Verwendung als Desinfektions- und Konservierungsmittel: Zur Konservierung von Nahrungsmitteln (Milch) ist CH_2O nicht geeignet, da es die Verdauungsorgane schädigt[13]); sehr geeignet dagegen ist er zur Konservierung von Pflanzen[14]) und anatomischen Präparaten[15]). CH_2O als Desodorans in der Histologie[16]). Anwendung als Desinfektionsmittel[17]). Theorie und Praxis der Desinfektion durch Formalin[18]). Formalin als bestes Wohnungsdesinfektionsmittel[19]). Die gebräuchlichsten Methoden dieser Desinfektion sind das Flüggesche Formalinverdampfungsverfahren und die Scheringsche Formalinpastillenmethode (Äsculap; kombinierter Äsculap)[20]). Weitere Desinfektionsverfahren[21]); „Autan“verfahren[22]). CH_2O als

[1]) Schwarz, Chem.Centralbl. **1901**, I,751.— Blum, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**,127 [1896/97].

[2]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2698 [1905]. — Sollmann, Amer. Journ. of Physiol. **7**, 220 [1902].

[3]) Bach, Moniteur scient. [4] **11**, 157 [1896]. — Schwarz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 460 [1901]. — Benedicenti, Chem. Centralbl. **1897**, II, 620. — Doyen, D. R. P. 136 565 [1900].

[4]) Lepierre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 739 [1899].

[5]) D. R. P. 88 114, 99 509, 104 365, 107 637.

[6]) Köck, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1012.

[7]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **40**, 602 [1893]. — Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 296 [1893]. — Gianelli, Malys Jahresber. d. Tierchemie **31**, 108 [1902].

[8]) Jacobsen, Verhandl. d. Gesellschaft deutsch. Naturforscher u. Ärzte **1904**, II^2, 32.

[9]) Filippi u. Montolese, Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 85 [1901].

[10]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **13**, 44 [1908].

[11]) Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 585 [1909]; **139**, 428 [1911].

[12]) Cervello u. Pitini, Gazzetta chimica ital. **37**, I, 577 [1907]. — Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 65 [1896].

[13]) Wiley, U. S. Departem. of Agricult. Bur. of Chem. Bull. **84**, 1295 [1908]. — Sommerfeld, Zeitschr. f. Hyg. **50**, 153 [1905]. — Schaps, Zeitschr. f. Hyg. **50**, 247 [1905]. — Stenström, Revue génér. du lait **4**, 50 [1904]. — Trillat, Compt. rend de la Soc. de Biol. **56**, 457 [1904].

[14]) Cohn u. Wortmann, Botan. Centralbl. **1894**.

[15]) Jores, Deutsche med. Wochenschr. **1900**, Blg. 71. — Kaiserling, Deutsche med. Wochenschrift **1896**, 143 V. — Blum, Pharmaz. Ztg. **39**, 244 [1894].

[16]) Hauser, Münch. med. Wochenschr. **40**, 567 [1893].

[17]) Loew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 221 [1886]. Trillat, Münch. med. Wochenschr. **1889**, 20. — Aronson, Chem. Centralbl. **1897**, II, 425. — Blum, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 127 [1896]. — Stahl, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **29**, 537 [1894]. — Lehmann, Münch. med. Wochenschr. **40**, Nr. 30, 32, 35 [1893]. — Walter, Zeitschr. f. Hyg. **21**, 421 [1896]. — Ellrodt, Pharmaz. Ztg. **49**, 155 [1904]. — Symanski, Chem. Centralbl. **1898**, II, 863. — Peerenboom, Chem. Centralbl. **1898**, II, 931. — Heß, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1275.

[18]) Rubner u. Peerenboom, Chem. Centralbl. **1899**, I, 943.

[19]) Flügge, Zeitschr. f. Hyg. **29**, 276 [1899]. — Utz, Apoth.-Ztg. **16**, 157 [1901]. — Kausch, Desinfektion **3**, 330, 387 [1910]. — Schultz, Arch des Sc. biol. **6**, 397 [1898].

[20]) Flügge; Gorini, Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 990 [1906]. — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering), Chem.-Ztg. **21**, 669 [1897]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 76; **1899**, I, 1176.

[21]) Walter u. Schloßmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 173, 512 [1898]. — Gilliard, Monnet u. Cartier, Chem. Centralbl. **1897**, II, 157.

[22]) Eichengrün, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1412 [1906]. — Wesenberg, Hyg. Rundschau **16**, 1241 [1906]. — Dagegen Christian, Hyg. Rundschau **18**, 695 [1908]. — Fischer, Desinfektion **1909**, Heft 4. — Auerbach u. Plüddemann, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **30**, 195 [1909].

Desinfektionsmittel in der Zuckerindustrie[1]), im Brauereibetriebe[2]); als Getreidedesinfektionsmittel[3]). Verwendung in der Arzneimittelsynthese[4]); in Verbindung mit anderen Substanzen in der Pharmazie als Wundantisepticum, Darmantisepticum, Harnantisepticum, gegen Hals- und Infektionskrankheiten, gegen Ekzeme. „Bismutose" eine CH_2O-Bi-Eiweißverbindung[5]). Als Reizmittel gegen Krankheiten von Pflanzen[6]). Verwendung als Reagens bei Blutuntersuchungen[7]), als Reagens auf Eiweißstoffe[8]) und auf abnorme Stoffwechselprodukte des Harns[9]); Nachweis von Harnstoff im Harn durch CH_2O; er verhindert den Nachweis von Indikan, Pentosen, Acetessigsäure im Harn[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: CH_2O existiert in vier Modifikationen: als Gas, Flüssigkeit, Paraformaldehyd und Trioxymethylen[11]). Bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das sich bei —21° zu einer Flüssigkeit verdichtet[12]) und bei —92° erstarrt[13]). Die Verflüssigung des Gases erfolgt durch Abkühlen mit fester CO_2 oder flüssiger Luft[12])[13])[14]). Über die Polymeren des CH_2O[15]). Spez. Gew. 0,8153 bei —20°; 0,9172 bei —80° (Kekulé). Thermochemisches[16]). Photochemische Zersetzung in CO_2, CO und H_2[17]). Zerlegung des CH_2O durch die dunkle elektrische Entladung[18]). Die wässerigen Lösungen, welche einen stechenden Geruch besitzen, enthalten etwa 40% CH_2O (Handelsprodukt: Formalin). Über CH_2O in wässeriger Lösung[19]). Von 280° an beginnt CH_2O sich in CO + H zu zersetzen, diese Zersetzung ist bei 360° vollständig[20]). Einwirkung der Rotglut auf CH_2O[21]).

Ag_2O oder Cu_2O entwickeln aus alkalischer CH_2O-Lösung Wasserstoff[22]); mit konz. NaOH und etwas Cu_2O entsteht unter heftiger Wasserstoffentwicklung Ameisensäure. Bei Gegenwart von Basen scheidet CH_2O aus Gold-, Wismut-, Quecksilberlösungen die Metalle ab. Reduziert in wässeriger Lösung ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von H_2S Krystalle des Körpers $(CH_2S)_3$ ab. Mäßig verdünnte NaOH zerlegt CH_2O in Ameisensäure und Methylalkohol[23]). — CH_2O verbindet sich mit Natriumbisulfit zu $H \cdot CH\langle^{OH}_{SO_3Na}$ und mit verdünntem Ammoniak zu Hexamethylentetramin: $6\,CH_2O + 4\,NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6\,H_2O$ (titrimetrische Bestimmung des CH_2O). Mit HCl entsteht Chlormethylalkohol CH_2ClOH[24]); Einwirkung von HCl-Gas auf Formalin[25]).

Polymerisation des CH_2O durch Kochen mit granuliertem Zinn zu Kohlenhydraten[26]). $Pb(OH)_2$ wirkt bei 70° auf wässerige CH_2O-Lösung unter Bildung von Kohlenhydraten, Zucker-

---

[1]) Simpson, Bulletin de l'Assoc. des Chimistes de sucre et dist. **25**, 531 [1907].
[2]) Schnegg, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **28**, 807/20 [1905].
[3]) König, D. R. P. 153 594 [1902].
[4]) Gössling, Apoth.-Ztg. **21**, 132, 152 [1906].
[5]) Kalle & Co., D. R. P. 150 201 [1902].
[6]) Köck, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1012.
[7]) Merkel, Münch. med. Wochenschr. **53**, 1520 [1906].
[8]) Voisenet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1198 [1905]. — v. Liebermann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 231 [1908].
[9]) Stryzowski, Pharmaz. Post **39**, 2 [1906].
[10]) Jaffé, Therapie d. Gegenwart **1902**.
[11]) Delépine, Bulletin des Sc. Pharmacol. **16**, 146 [1909].
[12]) Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2435 [1892].
[13]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 635 [1901].
[14]) Raikow, Chem.-Ztg. **26**, 135 [1901].
[15]) Auerbach u. Barschall, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **27**, Heft 1 [1907]. — Seyewetz u. Gibello, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1225 [1904].
[16]) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 816, 1528, 1454 [1897]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 849, 938 [1897]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **15**, 530 [1898].
[17]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1690 [1910]; **151**, 478 [1910].
[18]) Ruß, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 412 [1906]. — Loeb, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 745 [1905]; **12**, 282 [1906].
[19]) Auerbach u. Barschall, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **22**, Heft 3 [1904/05].
[20]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1734 [1909].
[21]) Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1725 [1910].
[22]) Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3304 [1903].
[23]) H. u. A. Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2556 [1905]. — Auerbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2833 [1905].
[24]) Lösekann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 196 [1891].
[25]) Coops, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 267 [1901].
[26]) Grube, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 585 [1909]. — Loew, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 282 [1909].

säure, Ameisensäure, Acrolein und Methylalkohol[1]). Durch Kochen von CH_2O-Lösung mit $CaCO_3$ entsteht i-Arabinoketose[2]). Loews „Formose", ein zuckerartiges Polymerisationsprodukt $(CH_2O)_6$, entsteht beim Schütteln einer 4 proz. CH_2O-Lösung mit überschüssigem Kalkhydrat[3]); „Isoformose"[4]). Durch Schütteln mit Kalkwasser entsteht α-Acrose[5]). Kondensation zu Kohlehydraten durch ultraviolette Strahlen bei Gegenwart von KOH[6]); Sorbose aus CH_2O und CO durch Sonnenbestrahlung bei Gegenwart eines Katalysators[7]). (Vgl. auch „Physiologische Eigenschaften".) Zinkstaub und Eisen bilden aus CH_2O Acetol, Methylketol, Polyoxysäuren und Zucker[8]), ebenso Zinkcarbonateinwirkung[9]). CH_2O entwickelt aus Calciumcarbid einen regelmäßigen Acetylenstrom[10]). Einwirkung von CH_2O auf anorganische Verbindungen[11]).

Durch Superoxyde wird CH_2O zu Ameisensäure oxydiert, in neutraler oder schwach saurer Lösung auch zu CO_2[12]). Oxydation durch H_2O_2 bei Gegenwart von Katalysatoren[13]). Eisenchlorid oxydiert im Sonnenlicht zu Ameisensäure[14]). In 30 proz. Lösung wird CH_2O bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm zu CO_2 oxydiert; beim Erhitzen von CH_2O-Lösung mit Luft auf 100° wird kein Sauerstoff absorbiert. Superoxyde[15]).

Kondensationsprodukte des Formaldehyds: Einwirkung des CH_2O auf Hydroxylamin[16]), auf Methylamin[17]). Alkohole nehmen leichter Methylen auf als Säuren. Auf Aldehyde und Ketone wirkt CH_2O bei Gegenwart von Kalk derart ein, daß die Wasserstoffatome, welche an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom haften, durch CH_2OH-Gruppen ersetzt werden und gleichzeitig die Carbonylgruppe zur Carbinolgruppe reduziert wird[18]). Einwirkung auf Ketone[19]), auf Oxysäuren[20]), auf Säureamide[21]), auf Urethane[22]), auf Acetessigester[23]), auf Malonsäureester[24]), auf Harnstoff[25]), auf Harnsäure[26]), auf Kreatin und Kreati-

[1]) Loeb, Biochem. Zeitschr. **26**, 231 [1910].

[2]) H. u. A. Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 45 [1906].

[3]) Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 141 [1887]; **21**, 270 [1888]; **34**, 51 [1901]. — Wehmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2615, 3039 [1887]. — E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 989 [1888].

[4]) Loew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 51 [1886].

[5]) Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 475 [1889]; **39**, 1592 [1906]. — E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 100, 359 [1889].

[6]) Stoklasa u. Zdobnicky, Biochem. Zeitschr. **30**, 432 [1911].

[7]) Inghilleri, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 105 [1911].

[8]) Loeb, Biochem. Zeitschr. **12**, 466 [1908].

[9]) Loeb, Biochem. Zeitschr. **12**, 78 [1908].

[10]) Vanino, Pharmaz. Centralhalle **41**, 666 [1900].

[11]) Vanino u. Seemann, Pharmaz. Centralhalle **45**, 733 [1904]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 619 [1902]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3304 [1903].

[12]) Geisow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 515 [1904]. — Lyford, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1227 [1907].

[13]) Loevenhart u. Kastle, Amer. Chem. Journ. **29**, 397 [1903]. — Heimrod u. Levene, Biochem. Zeitschr. **29**, 31 [1910].

[14]) Benrath, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 220 [1905].

[15]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2479 [1900].

[16]) Brochet u. Cambier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 450 [1895].

[17]) Henry, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **8**, 200 [1876].

[18]) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 82 [1893].

[19]) Goldschmidt, Chem.-Ztg. **27**, 246 [1903].

[20]) de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 331 [1901]; **21**, 310 [1902].

[21]) Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 207 [1905]. — Kalle u. Co., D. R. P. 164 610 [1902]. — Pulvermacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 310 [1892]; **26**, 955 [1893]. — Breslauer u. Fichte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3784 [1907]. — Knoevenagel u. Löbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4095 [1904].

[22]) Conrad u. Hock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2206 [1903]. — Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 207 [1905].

[23]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 635 [1901].

[24]) Knoevenagel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **228**, 330 [1885]. — Haworth u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 339 [1898].

[25]) Goldschmidt, Chem.-Ztg. **21**, 460 [1897]. — Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 24 [1908]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **361**, 131 [1908].

[26]) Nicolaier, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **89**, 168 [1907]. — Weber u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 340 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2514 [1897].

nin[1]), auf Aminosäuren[2]), auf Blausäure[3]). Auf Substanzen, welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten (Kohlenhydratgruppe), wirkt CH_2O so ein, daß bei den Alkoholen mit gerader Anzahl von Hydroxylen alle Hydroxylwasserstoffe durch Methylen ersetzt werden, bei ungerader Anzahl von Hydroxylgruppen alle bis auf einen; Carboxylgruppen erschweren den Eintritt von Methylen (z. B. Weinsäure); auch alle zur Gruppe der Schleimsäure gehörigen Verbindungen nehmen Methylen auf[4]). Einwirkung des CH_2O auf Kohlehydrate[5]), auf Milchzucker[6]), auf Stärke[7]), auf Schießbaumwolle[8]). Einwirkung von CH_2O auf aromatische Kohlenwasserstoffe[9]), auf Phenole[10]), auf aromatische Basen[11]), auf aromatische Amine[12]), Aniline[13]), auf Phenylhydrazin[14]), auf Salicylaldehyd[15]), auf Guajacol[16]), auf Benzoesäure[17]), auf Salicylsäure[18]), auf Gallussäure[19]), diese letzten Kondensationsprodukte „Tannoforme" dienen als antiseptische Streupulver, das Wismutsalz der Methylengallussäure als Darmantisepticum[20]). Einwirkung von CH_2O auf Menthol[21]), auf Glucoside[22]), auf Indigo[23]), auf α-γ-Lutidin[24]). Kondensation mit Naphtha[25]), mit Holzteer[26]), mit Eiweißstoffen siehe unter „Physiologische Eigenschaften".

Verwendung des Formaldehyds: In der Analyse wird CH_2O angewandt zur Bestimmung der Carboxylgruppen von Aminosäuren durch Titration[27]); zur quantitativen Bestimmung des Ag in AgCl, AgBr, AgJ, AgCNS[28]); Wertbestimmung der Tannine[29]); Nachweis von Harnstoff im Harn[30]). Nachweis von eiweißartigen Körpern[31]); Anwendung als Reduktionsmittel.

---

[1]) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2896 [1902].

[2]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 59 [1901].

[3]) Curtius u. Jay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 59 [1904].

[4]) Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2510, 2513 [1897].

[5]) Tollens, Schulz u. Henneberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 20 [1896]; **292**, 31, 40 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2585 [1899]. — de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 159 [1903].

[6]) Rosenberg, D. R. P. 189 036 [1906].

[7]) Syniewski, Rozprawy akademji umijet nosci (Krakau) [3] **2A**, 262 [1902].

[8]) Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1128 [1901].

[9]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1098 [1872]; **6**, 221 [1873]. — Weiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1181 [1874]. — Grabowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1605 [1874].

[10]) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2409 [1897]. — Lederer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 223 [1894]; Amer. Patent 563 975 [1896]. — Baekeland, Chem.-Ztg. **33**, 857 [1909]. — Sarason, D. R. P. 193 136 [1906].

[11]) Bischoff u. Reinfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3248 [1898]; **36**, 41 [1903].

[12]) Bucherer u. Schwalbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2796 [1906]. — Brunns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2145 [1908].

[13]) Eberhardt u. Welter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1805 [1894]. — Raikow, Chem.-Ztg. **20**, 307 [1896]. — Pinnow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3166 [1894]. — Goldschmidt, Chem.-Ztg. **27**, 1225 [1903]; **28**, 59 [1904]. — Eibner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **316**, 89 [1901].

[14]) Wellington u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3300 [1885]. — Walker, Journ. Chem. Soc. **69**, 1280 [1896].

[15]) Auwers u. Huber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 124 [1902].

[16]) Spiegel, D. R. P. 120 588 [1900].

[17]) Weil, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3314 [1894]. — Schöpff, Berichte d. Deutsch. chem. Desellschaft **27**, 23/24 [1894].

[18]) Geigy, D. R. P. 49 970 [1889].

[19]) Möhlau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 260 [1898]. — Merck, D. R. P. 88 841, 88 082 [1895].

[20]) Classen, D. R. P. 87 099 [1896].

[21]) Wedekind, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 705 [1904].

[22]) van Ekenstein, Koninkl. Acad v. Wetensch. **11**, 152 [1902].

[23]) Heller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 329 [1903].

[24]) Engels, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1087 [1900].

[25]) Lingner, D. R. P. 161 939 [1901]. — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering), D. R. P. 184 269 [1903]; 186 263 [1906].

[26]) Nastjukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 881 [1904].

[27]) Sörensen, Biochem. Zeitschr. **7**, 45 [1907].

[28]) Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1803, 3136 [1898].

[29]) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **15**, 303 [1905].

[30]) Jaffé, Therapie d. Gegenwart **1902**.

[31]) Liebermann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 231 [1908].

Verwendung des CH_2O in der Technik[1]); in der Pharmazie vgl. unter „Physiologische Eigenschaften"; in der Photographie[2]); in der Farben- und Lederindusrtie[3]); zum Färben des Gipses; zur Verarbeitung von Edelmetallrückständen; zur Herstellung von Metallspiegeln; zur Darstellung von rauchender Salpetersäure[4]); zum Beschweren von Seide[5]); in der Rübenzucker-, Brennerei-, Bierbrauereiindustrie.

Die Polymeren des Formaldehyds:[6]) **Paraformaldehyd**[7]) $(CH_2O)_3 \cdot H_2O = OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$ (?) scheidet sich aus konz. Formaldehydlösungen aus in weißen Flocken. Schmelzp. 160—162°, beginnt bei 150° zu sintern. Sublimierbar. Löslich in heißem Wasser oder Natriumsulfitlösung. Dient als Desinfektionsmittel.

Polyoxymethylene[6]) [Dioxymethylen, Trioxymethylen[8]), Metaformaldehyd[9]), Oxymethylen] $(CH_2O)_n$.

α-Trioxymethylen $(CH_2O)_n$[6])[10]). Aus käuflichen „Trioxymethylen" durch Sublimieren im Stickstoffstrom. Farblose, weiche Nadeln oder Prismen von chloroformartigem Geruch. Sublimiert sehr leicht. Schmelzp. 63—64° (im geschlossenen Röhrchen); Siedep. 114,5 bei 759 mm. Leicht löslich in H_2O oder organischen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zu den übrigen Polyoxymethylenen zeigt α-Trioxymethylen keine Aldehydreaktionen. Ruft in kleinen Dosen bei Fröschen Narkose hervor, größere Dosen töten durch Herzlähmung[11]).

Methylendimethyläther, Methylal $CH_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$. Aus Paraformaldehyd durch 1 proz. methylalkoholische HCl bei 100° 12—15 Stunden[12]); aus CH_2O und CH_3OH in der Hitze bei Gegenwart von Platin oder Kupfer[13]). Siedep. 42°, 45,5°. Spez. Gewicht 0,872 bei 15°. Durch Chlor entstehen Chlormethylale[14]). Hypnoticum (0,25—0,5 g per os oder subcutan injiziert)[15]). Von Pflanzen soll es zur Stärkebildung im CO_2-freien Raum bei Lichtzutritt verwendet werden können[16]).

Methylendiäthyläther $CH_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$. Aus Trioxymethylen[17]). Siedep. 87—88°; 89°. Spez. Gewicht 0,851 bei 0°. Bewirkt subcutan injiziert in Dosen von 0,15 ccm (Frosch) Muskelerschlaffung: beim Kaninchen, 2,5—3,7 ccm pro kg, Hypnose, in größeren Dosen Herzdepression[18]).

Glykolformal $CH_2 \begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix}$. Aus Glykol, Formalin und Phosphorsäure[19]). Öl vom Siedep. 78° bei 750 mm. Spez. Gewicht 1,0828 bei 3°. Löslich in H_2O.

Glycerinmonoformal $HO \cdot CH \begin{matrix} CH_2O \\ CH_2O \end{matrix} CH_2$. Aus Glycerin und Formalin bei 0° oder bei Gegenwart von konz. HCl bei 100° 1 Stunde[20]). Siedep. 193°.

---

[1]) Vanino-Seitter, Der Formaldehyd. Wien-Pest-Leipzig 1901. — Heß, Der Formaldehyd. Marburg 1901.

[2]) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering), D. R. P. 95 270 [1893]. — Schwartz u. Merklin, D. R. P. 51 407 [1889].

[3]) Thuan, Collegium **1909**, 211.

[4]) Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1392 [1899].

[5]) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering), D. R. P. 106 958 [1897].

[6]) Auerbach u. Barschall, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **27**, Heft 1 [1907].

[7]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3503 [1888].

[8]) Grassi u. Maselli, Gazzetta chimica ital. **28**, II, 481 [1898].

[9]) Lösekann, Chem.-Ztg. **14**, 1408 [1890]. — Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 919 [1883].

[10]) Pratesi, Gazzetta chimica ital. **14**, 139 [1884].

[11]) Coppola, Malys Jahresber. d. Tierchemie **17**, 52 [1888].

[12]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3054 [1897].

[13]) Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 187 [1903].

[14]) de Sonay, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **26**, 629 [1893]; **28**, 102 [1894]. — Litterscheid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 619 [1901].

[15]) Mairet u. Combemale, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 248 [1887].

[16]) Bokorny, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **6**, 116 [1888].

[17]) Pratesi, Gazzetta chimica ital. **13**, 314 [1883].

[18]) Dieballa, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34** [1894].

[19]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 275 [1899].

[20]) Schultz u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 29 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1892 [1894].

Methylendiacetat $CH_2\begin{matrix}OCCH_3\\OCCH_3\end{matrix}$. Siedep. 170°. Zerfällt mit H_2O bei 100° in Trioxymethylen und Essigsäure.

Methylenmethylacetat $CH_2<\begin{matrix}OCH_3\\OC\cdot CH_3\end{matrix}$. Siedep. 117—118° [1]).

Methylenlactat $CH_3CH\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}CH_2$. Aus Milchsäure und Polyoxymethylen bei 100° [2]). Siedep. 153—154° bei 75 mm. Schmelzp. 28°.

Methylenbrenztraubensäurelacton $(CH_2OH)_2 = C - CH_2 > O$, $HO \cdot HC - CO$ (Ring) [3]). Nadeln vom Schmelzpunkt 184°.

Methylenweinsäure $CH_2<\begin{matrix}OCHCO_2H\\|\\OCHCO_2H\end{matrix} + \frac{1}{2} H_2O$ (?). Aus Weinsäure und Formalin bei Gegenwart von HCl bei 150° [4]). Nadeln aus Äther vom Schmelzp. 138—140°.

Methylenzuckerlactonsäure

$$\overbrace{CO \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH}^{O \cdot CH_2 \cdot O} \cdot (OH) \cdot COOH + H_2O$$ [5]) (Lactonring –O– zwischen CO und CH)

Krystalle aus H_2O vom Schmelzp. 144—146°; 176—178° (H_2O-frei). $[\alpha]_D = +119{,}5°$ (c = 2,375). Gegen Säuren beständig; spaltet durch Alkali CH_2O ab.

Formaldoxim $CH_2 : NOH$. Aus CH_2O und Hydroxylamin [6]). Siedep. 84°. Polymerisiert sich leicht. Durch Reduktion entsteht Ammoniak, durch HCl wird es in die Komponenten gespalten.

Hexamethylentetramin, Urotropin $C_6H_{12}N_4 = N(CH_2 \cdot N : CH_2)_3$. Über die Konstitution [7]). Wird dargestellt durch Einleiten von CH_2O in konz. wässerigen Ammoniak [8]). Rhomboeder aus Alkohol. Löslich in H_2O, unlöslich in Äther. Sublimiert im Vakuum. Spaltet durch Mineralsäuren CH_2O ab, durch Alkalien nicht. Bildet Salze und Doppelsalze. Reaktionen [9]). Urotropin ist das wirksamste Mittel gegen bakterielle Erkrankungen der Harnwege [10]); wird in der Therapie ferner bei harnsaurer Diathese [11]) und als Prophylakticum gegen Verbreitung des Typhus [12]) und Scharlachnephritis [13]) angewandt. Es geht als solches in den Harn [14]); Nachweis im Harn [15]). Anhydromethylencitronensaures Urotropin („Neu-Urotropin", „Helmitol") vom Zersetzungsp. 163°, wird gleichfalls als Harndesinfiziens verwendet [16]); es spaltet durch Alkali CH_2O ab, langsamer durch Säuren.

---

1) Friedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 492 [1877].

2) Henry, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 383 [1895]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 333 [1895].

3) Hosaeus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 79 [1893].

4) Henneberg u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **292**, 54 [1896]. — Weber u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2513 [1897]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 335 [1898].

5) Henneberg u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **292**, 40 [1896].

6) Dunstan u. Rossi, Journ. Chem. Soc. **73**, 353 [1898].

7) Delépine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **15**, 523 [1898]. — Duden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 218 [1895]. — Henry, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1902**, 721.

8) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1842 [1886]. — Grassi u. Motta, Gazzetta chimica ital. **29**, I, 43 [1899].

9) Romyn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 44 [1897].

10) Nicolaier, Zeitschr. f. klin. Medizin **38** [1899]. — Casper, Deutsche med. Wochenschr. **1897**, Nr. 45. — Stern, Zeitschr. f. Hyg. **59** [1908]. — Forcart, Med. Klin. **4**, 335 [1908].

11) Ebstein, Natur und Behandlung der Gicht. Wiesbaden 1906.

12) Neufeld, Deutsche med. Wochenschr. **1900**, Nr. 51.

13) Patschkowski, Therap. Monatshefte, Dez. **1904**.

14) Grosglik, Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 616 [1901].

15) Nicolaier, Zeitschr. f. klin. Medizin **38**, 350 [1899]. — Citron, Malys Jahresber. d. Tierchemie **28**, 286 [1899]. — Schröter, Chem. Centralbl. **1911**, I, 1257.

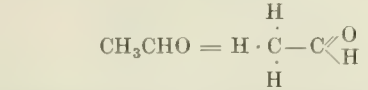
16) Impens, Monatsber. f. Urologie **8**, Heft 5 [1903]. — Dagegen Nicolaier, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **81** [1905]; **82** [1905].

Acetaldehyd, Essigsäurealdehyd.

Mol.-Gewicht 44,03.

Zusammensetzung: 54,51% C, 9,15% H, 36,34% O.

C_2H_4O.



Vorkommen: Im Rohpetroleum[1]), im rohen Holzgeist[2]), im Vorlauf des rektifizierten Spiritus[3]), im Runkelrübenbranntwein[4]), im Wein[5]); ferner in ätherischen Ölen: im Campheröl (Laurus Camphora L.), im Anisöl (Pimpinella Anisum L.), im Kümmel (Carum Carvi L.)[6]), im Rosmarinöl (Rosmarinus officinalis L.)[7]), im Pfefferminzöl (Mentha piperita L.)[8]), im Schafgarbenöl (Achillea Millefolium)[9]). In jungen Erbsen[10]).

Bildung: Aus Äthylalkohol durch Hefen[11]), durch Oxydation mittels Essigsäurebakterien[12]), durch Oxydation mittels Braunstein und H_2SO_4, CrO_3, Platinmohr[13]); durch Oxydation des Alkohols mittels Sonnenlicht bei Gegenwart von Ketonen[14]); beim Durchleiten von Äthylalkohol durch ein eisernes Rohr bei 710—750°[15]), im Glasrohr bei 800—820°[16]); aus Alkohol durch die stille, elektrische Entladung[17]); im Wein bis 0,2 g in 1 l aus Alkohol durch den Luftsauerstoff[18]); bei der Alkoholgärung des Zuckers bei Luftabschluß[19]) entsteht Acetaldehyd durch Oxydation des Alkohols, nicht durch Spaltung des Zuckermoleküls, als sekundäres Produkt[20]); beim Stehen alkalischer Zuckerlösungen[21]) und bei der trocknen Destillation des Zuckers[22]); beim Stehen von metallischem Kupfer in alkoholischem Ammoniak unter Luftzutritt[23]); bei der Einwirkung von Alkohol auf erhitztes Chlorzink[24]) oder von Glykol auf Chlorzink[25]); durch Reduktion von Essigsäure oder deren Salze; durch Glühen von Calciumacetat + Calciumformiat[26]); durch die photochemische Zersetzung der Milchsäure neben Brenztraubensäure[27]); aus Cu-Lactat durch Destillation[28]) und bei der Elektrolyse von milch-

[1]) Robinson, Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 232 [1899].

[2]) Krämer u. Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1921 [1876].

[3]) Krämer u. Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 403 [1869]. — Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 718 [1871].

[4]) Pierre u. Puchot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 253 [1872].

[5]) Kerp, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **21**, 156 [1904].

[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1899**, II, 32.

[7]) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 587 [1897].

[8]) Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894].

[9]) Aubert, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 778 [1902].

[10]) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1383 [1910].

[11]) Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 996; **147**, 77 [1908].

[12]) Henneberg, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **3**, II, 933 [1897].

[13]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 133 [1835].

[14]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2911 [1900].

[15]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 596 [1901].

[16]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3579 [1901].

[17]) Loeb, Biochem. Zeitschr. **20**, 126 [1909].

[18]) Trillat, Annales de l'Inst. Pasteur **22**, 704, 753, 876 [1908]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 71 [1910]. — Mathieu, Chem. Centralbl. **1905**, II, 782.

[19]) Schützenberger u. Destrem, Jahresber. d. Chemie **1879**, 1007. — Linossier u. Roux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 704 [1890]. — Schützenberger u. Bertram, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **88**, 595 [1879]. — Röser, Annales de l'Inst. Pasteur **7**, 41 [1893]. — Konis u. Raymann, Chem. Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **1**, II, 637 [1895].

[20]) Trillat u. Santon, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 244 [1910]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 645 [1908]. — Kayser u. Demolon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 783 [1908]; **148**, 103 [1909]. — Ashdow u. Hewitt, Journ. Chem. Soc. **97/98**, 1636 [1910].

[21]) Schade, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 1 [1906].

[22]) Völckel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **87**, 303 [1853].

[23]) Haeussermann, Chem.-Ztg. **29**, 667 [1905].

[24]) Greene, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 457 [1878].

[25]) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 86 [1858].

[26]) Ritter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 369 [1856].

[27]) Genassini, Bolletino chimico farmaceutico **48**, 785 [1909]; Centralbl. f. Biochemie u. Biophysik **11**, 378 [1911].

[28]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 347 [1867].

saurem Kali[1]); durch pyrogene Zersetzung von Oxalaten[2]); durch Oxydation von Propionsäure[3]), n-Buttersäure[4]), β-Oxybuttersäure[5]), von Leucin mittels H_2O_2[6]); durch Oxydation von Eiweißstoffen[7]); bei der Acroleindarstellung aus Glycerin und Borsäure[8]); aus dem Amid der α-Brompropionsäure durch Kochen mit KOH[9]); aus Äthylenbromid und H_2O bei 150—160°[10]) oder aus Äthylenbromid und Quecksilberacetat[11]); aus $CO_2 + CH_4$[12]) oder aus $CO + CH_4$[13]) durch die dunkle elektrische Entladung; aus Äthylenoxyd[14]); aus Acetylen[15]); aus Acetylendicarbonsäure[16]).

Darstellung: Durch Destillation des rektifizierten Spiritus über Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure[17]). Der Acetaldehyd wird über Aldehydammoniak gereinigt. Darstellung aus wässeriger Lösung von Weinsäure durch Braunstein[18]). Aus Isobutyl- oder Amylalkohol durch katalytische Oxydation[19]). Durch Oxydation von Äthan mittels Luft bei Gegenwart von Kupfer, Bimsstein, Asbest[20]). Trennung von Aldehyd, Aceton und Essigsäure durch fraktionierte Destillation[21]).

Nachweis: Bildet mit Alkali ein Aldehydharz; reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; eine verdünnte Aldehydlösung ($^1/_{1000}$ bis $^1/_{25000}$) gibt mit verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Piperidin[22]) oder Trimethylamin[23]) eine blaue Färbung. Nachweis im Kornbranntwein[24]), im Spiritus[25]). Acetaldehyd wird durch Mercurioxyd-Natriumsulfitlösung gefällt (Unterschied von Formaldehyd)[26]). Spektroskopische Identifizierung der Aldehyde und Unterscheidung von den Ketonen[27]).

Bestimmung: Volumetrische Bestimmung mit CrO_3[28]). Colorimetrische Bestimmung[29]). Titrimetrische Bestimmung[30]). Bestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten[31]); die geeignetste

---

[1]) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 244 [1860].
[2]) Genassini u. Scandola, Chem. Centralbl. **1911**, I, 63.
[3]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 77 [1908].
[4]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 91 [1908].
[5]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 63 [1908].
[6]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 227 [1908].
[7]) Guckelberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 46, 86 [1847]. — Keller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **72**, 31 [1849].
[8]) Lockemann u. Liesche, Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 474 [1905].
[9]) Mossler, Monatshefte f. Chemie **29**, 69 [1908].
[10]) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 172 [1864].
[11]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 347 [1867].
[12]) Losanitsch u. Jovitschitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 137 [1897].
[13]) Loeb, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 282 [1906].
[14]) Ipatiew u. Leontowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2016 [1903].
[15]) Lagermark u. Eltekow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 637 [1877]. — Kutscherow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1540 [1881]; **42**, 2759 [1909]. — Erdmann u. Köthner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 48 [1898]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 874 [1899]. — Nieuwland, Jahresber. f. Gasbeleuchtung **48**, 387 [1905]. — Grünstein, D. R. P. Nr. 31 034 [1910].
[16]) Desgrez, Annales de Chim. et de Phys. [7] **3**, 219 [1894].
[17]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 133 [1835]. — Städeler, Jahresber. d. Chemie **1859**, 329.
[18]) Leoncini, Stazioni sperim. agrarie ital. **43**, 33 [1909].
[19]) Orlow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 203 [1908].
[20]) Glock, D. R. P. 109 015 [1899].
[21]) Eberlein, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1191.
[22]) Lewin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3388 [1899]. — Rimini, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 279 [1900].
[23]) Simon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 1105 [1897]. — Rimini, Chem. Centralbl. **1898**, II, 277.
[24]) Sadtler, Amer. Journ. of Pharmacy **76**, 84 [1904].
[25]) Windisch, Zeitschr. f. Spiritusind. **1896**, 19.
[26]) Leys, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **22**, 107 [1905]. — Auld u. Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2677 [1905].
[27]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1907**, 217.
[28]) Bourcart, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 609 [1890].
[29]) Paul, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 649 [1896].
[30]) Ripper, Monatshefte f. Chemie **21**, 1079 [1900]. — Roques, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 526, 764 [1898].
[31]) Mohler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, 583 [1892]. — Paul, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 647 [1896]. — Rieter, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 403 [1897].

von diesen Methoden beruht auf Überführung des Aldehyds in $CH_3 \cdot CHO(NaHSO_3)_2$ durch Na_2SO_3 und Titration der gebildeten NaOH [1]). Bestimmung als p-Nitrophenylhydrazon [2]).

Physiologische Eigenschaften: Acetaldehyd dient einem Mikroorganismus einer Torulaart als Nährboden [3]). Einer alkoholischen Gärungsflüssigkeit zugesetzt, verschwindet es schnell unter Bildung von Essigsäure und Äthylacetat [4]). Es ist kein so starkes Desinfektionsmittel als CH_2O [5]); durch schweflige Säure wird es entgiftet [6]). Durch den tierischen Organismus wird die Hauptmenge verbrannt, Spuren erscheinen im Harn und in der Exspirationsluft wieder [7]). Die Natriumbisulfitverbindung wird im Organismus (Hund) zu Sulfat oxydiert und als solches zum größten Teil im Harn ausgeschieden [8]). Durch Lebergewebe („Aldehydmutase") wird Aldehyd in Äthylalkohol und Essigsäure übergeführt [„Cannizarosche Umlagerung" [9])]. Bei Durchblutung der Hundeleber entsteht aus Acetaldehyd Aceton [10]). Bei Fröschen (0,01 g) ruft es Anästhesie nach vorhergehender Aufregung hervor [11]), infolge schneller Ausscheidung der Aldehyde durch die Lungen dauert die Anästhesie nicht lange an. Das Einatmen der Dämpfe verursacht Brustkrampf; auf grüne Pflanzen wirken sie unter Schwärzung und Blausäureentwicklung [12]). Antikeimwirkung des Acetaldehyds [13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erstickend riechende, ätherartige Flüssigkeit vom Siedep. 20,8°. Schmelzp. —124,6°. Spez. Gewicht 0,80092 bei 0°; 0,78761 bei 16°. Molekularverbrennungswärme (bei konstantem Druck) 278,86 Cal., 279,16 Cal. Molekularbrechungsvermögen 18,83. Dielektrizitätskonstante [14]). Einwirkung der Elektrizität [15]). Photochemische Zersetzung [16]). Acetaldehyd ist in Alkohol, Äther und auch in H_2O löslich, aus letzterem wird es durch Chlorcalcium abgeschieden. Es zersetzt sich bei 400° in $CH_4 + CO$, bei 600° entsteht C und H [17]). Verhalten gegen Alkali [18]). Durch Einwirkung trockner Alkalisalze entsteht Acetaldol $CH_3CHOH \cdot CH_2CHO$. Siedep. 78—82° bei 20 mm [19]). Der Aldehyd wird zu Essigsäure oxydiert durch Destillation oder Kontakt mit porösen Substanzen [20]); Eisenchlorid oder Kaliumpermanganat oxydieren ebenfalls zu Essigsäure [21]); HNO_3-Einwirkung liefert Paraldehyd; elektrolytische Oxydation [22]). Oxydation mittels H_2O_2 in alkalischer Lösung liefert Ameisensäure [23]). Aus Acetaldehyd und H_2O durch die stille elektrische Entladung entsteht $CO + CH_4$ [24]). Natriumamalgam reduziert zu Äthylalkohol neben wenig β-Butylenglykol $CH_3CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$; Magnesiumamal-

---

[1]) Sadtler, Amer. Journ. of Pharmazie **76**, 84 [1904]. — Abderhaldens Biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **2**, 19.

[2]) van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 33 [1905].

[3]) Perrier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 163 [1910].

[4]) Trillat u. Santon, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 244 [1910].

[5]) Beitzke, Hyg. Rundschau **11**, 425 [1901].

[6]) Blarez u. Gautrelet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **59**, 154 [1905].

[7]) Reizenstein, Diss. Würzburg 1894.

[8]) Sonntag, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **21**, 285 [1904].

[9]) Batelli u. Stern, Bulletin de la Soc. de Biol. Mai **1910**, Heft 6.

[10]) Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 202 [1908].

[11]) Coppola, Annali di Chim. e Farmacol. [4] **5**, 140 [1887].

[12]) Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 481 [1910].

[13]) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1383 [1910].

[14]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, II, 569 [1910].

[15]) Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 294 [1898]. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 565, 672 [1898]. — Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4394 [1909].

[16]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 478 [1910].

[17]) Bone u. Smith, Proc. Chem. Soc. **21**, 171 [1905].

[18]) Weidenbusch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 153 [1848]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **43**, 88 [1883].

[19]) Halpern, Monatshefte f. Chemie **22**, 59 [1901]. — Grignard u. Reif, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 114 [1907].

[20]) Trillat, Bulletin de l'Assoc. des chimistes de sucre et dist. **23**, 495 [1905].

[21]) Benrath, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 220 [1905]. — Denis, Amer. Chem. Journ. **38**, 561 [1907].

[22]) Law, Proc. Chem. Soc. **21**, 7 [1905]. — Heimrod u. Levene, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4443 [1908].

[23]) Heimrod u. Levene, Biochem. Zeitschr. **29**, 31 [1910].

[24]) Loeb, Landw. Jahrbücher **35**, 541 [1906].

gam zu Aldolglykol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ [1]). Aus trocknem Aldehyd bildet Chlor im Sonnenlichte Acetylchlorid und Aldehydacetylchlorid, aus CH_3CHO in wässeriger Lösung Chloral neben Butyrchloral und Dichloraldehyd. Durch rauchende H_2SO_4 entstehen Sulfosäuren[2]). Mit NH_3-Gas verbindet sich der Aldehyd zu Aldehydammoniak $CH_3CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$, mit alkoholischem NH_3 zu Hydracetamid $(CH_3 \cdot CH)_2 \cdot N_2$, mit Hydroxylamin zu Aldoxim $CH_3 \cdot CH : NOH$, mit Phenylhydrazin zu dem Phenylhydrazon $CH_3CH : NNHC_6H_5$. Verbindet sich mit 2 Mol. CH_3COOH. Verhalten gegen HCl [3]), gegen Zinkspäne[4]), gegen Ätzbaryt[5]), gegen Quecksilbersalze[6]). Durch Kondensation mit Propionaldehyd entsteht Aldol $CH_3CHOH \cdot CH \cdot CH_3CHO$. Siedep. 92 bei 20 mm. Über Kondensation der Aldehyde[7]). Superoxyde[8]). Verbindung mit Albumin[9]).

Quecksilbersulfatverbindung $CH_3 \cdot CHO \cdot Hg\begin{matrix}OHg\\OHg\end{matrix}SO_4$. Schwer löslich in heißem H_2O [10]). Trimercuriderivat $(HO \cdot Hg)(Hg_2O)C \cdot CHO$ [11]). $(CH_3CHO)_2(HCl)_3$. Schmelzp. —18°. $(CH_3 \cdot CHO)_2(HBr)_3$, Schmelzp. —15°. $(CH_3CHO)_2 \cdot (HJ)_3$, Schmelzp. —32° [12]).

Dialdehyd $(C_2H_4O)_2$. Durch Erhitzen von Aldol[13]). Siedep. 170—175° bei 10 mm.

Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ $O\begin{matrix}CHCH_3O\\CHCH_3O\end{matrix}CH \cdot CH_3$. Aus Acetaldehyd durch HCl bei mittlerer und höherer Temperatur, auch durch Phosgen, schweflige Säure, Chlorzink[14]). Schmelzp. 10°; 10,5°; 12°. Siedep. 124°. Spez. Gewicht 0,998 bei 15°. Durch Destillation geht der Paraldehyd in Acetaldehyd über, ebenso durch Acetylchlorid; durch Essigsäureanhydrid (+ konz. H_2SO_4) bei 110—120° in Äthylidendiacetat[15]); HNO_3 oxydiert zu Glyoxal $(CHO)_2$. Paraldehyd ist ein — in größeren Dosen nicht unschädliches[16]) — Hypnoticum[17]). Intravenöse Narkose[18]). Über 0,03 g rufen bei Fröschen lang andauernde Anästhesie hervor[19]). Im tierischen Organismus (Hund, Kaninchen) wird der Aldehyd verbrannt[20]). Einwirkung auf den Stoffwechsel[21]). Bewirkt Vermehrung des Leberglykogens[22]).

Metaldehyd $(C_2H_4O)_3$ oder $(C_2H_4O)_4$. Aus Acetaldehyd durch HCl oder SO_2 bei einer Temperatur unter 0° [14]). Bei 112—115° sublimierende Nadeln. Unlöslich in H_2O, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Äther. Oxydationsmitteln oder Alkalien gegenüber sehr be-

[1]) Kling u. Roy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 111 [1907].

[2]) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 876 [1901]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 7 [1902].

[3]) Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **25**, 220 [1882]. — Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 102 [1872].

[4]) Riban, Jahresber. d. Chemie **1872**, 433.

[5]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 660 [1884].

[6]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **298**, 317 [1897]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2213 [1898].

[7]) Lieben, Monatshefte f. Chemie **22**, 289 [1901].

[8]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2479 [1900]. — Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **374**, 288 [1910].

[9]) Schwarz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 460 [1901].

[10]) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 429 [1899]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **18**, 396 [1899].

[11]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1330 [1900].

[12]) McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 588 [1906].

[13]) Würtz, Jahresber. d. Chemie **1883**, 953.

[14]) Kekulé u. Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 145 [1872]. — Geuther u. Cartmell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 16 [1859]. — Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **1**, 114 [1861/62].

[15]) Wohl u. Maag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3293 [1910].

[16]) Krafft-Ebing, Chem. Centralbl. **1887**, II, 1477. — Elkins, Edinburgh med. Journ. Juli **1893**.

[17]) Cervello, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 265 [1883]. — Probst, Monatsschr. f. Psych. u. Neurol. **2** [1903]. — Bumke, Münch. med. Wochenschr. **1902**, 1958.

[18]) Burkhardt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 323 [1909].

[19]) Coppola, Annali di Chim. e di Farmacol. [4] **5**, 140 [1887].

[20]) Cohn, Zeitschr. f. physiol Chemie **17**, 274 [1893].

[21]) Quinquaud, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1884**, 142, 146, 215 [1884]. — Chittenden, Zeitschr. f. Biol. **25**, 496 [1902]. — Cramer, Centralbl. f. klin. Medizin **10**, 56 [1889].

[22]) Nebelthau, Zeitschr. f. Biol. **28**, 138 [1904].

ständig. Bei längerem Stehen geht er teilweise in Paraldehyd und Tetraaldehyd über $(C_2H_4O)_4$[1]. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° entsteht Acetaldehyd[2]. Metaldehyd wird langsam resorbiert (Frosch) und erhöht die Reflexerregbarkeit[3]).

Aldehydammoniak $CH_3CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$. Entsteht beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Aldehydlösung[4]). Schmelzp. 70—80°. In H_2O löslich, in Äther schwer. Destilliert unzersetzt bei 100°. KOH spaltet in der Hitze NH_3 ab. Über die Konstitution[4]).

Äthylidendimethyläther, Dimethylacetal $CH_3CH(OCH_3)_2$. Kommt im rohen Holzgeist vor (5—10 g pro Liter)[5]). Bildet sich durch Oxydation eines Gemisches von Methyl- und Äthylalkohol mittels $MnO_2 + H_2SO_4$ oder beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Acetaldehyd und Methylalkohol bei 0° [6]). Wird dargestellt aus Aldehyd und Methylalkohol bei Gegenwart von Eisessig durch Erhitzen auf 100° [7]). Siedep. 64,4°. Spez. Gewicht 0,8787 bei 0°; 0,8590 bei 14°.

Äthylidendiäthyläther, Acetal $CH_3CH(OC_2H_5)_2$. Kommt im Rohspiritus vor, der durch Kohle filtriert ist[8]). Bildung aus Äthylalkohol durch Oxydation[9]), oder aus dem Monochloräther $CH_3CH\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}$ durch $NaOC_2H_5$[10]). Die Darstellung erfolgt durch Destillation von Äthylalkohol über $MnO_2 + H_2SO_4$[10]), oder durch Einleiten von trocknem HCl in ein Gemisch von Acetaldehyd und Äthylalkohol[11]). Weitere Darstellungen[12]). Über Bildung und Zersetzung der Acetale[13]). Siedep. 104°; 102,9°; 21° bei 21,8 mm. Spez. Gewicht 0,821 bei 22,4°. Kritische Temperatur 254,4°. Löslich in Alkohol oder H_2O. Reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht. Aus der alkoholischen Lösung scheidet wässerige Chlorcalciumlösung das Acetal ab. CrO_3 oxydiert zu CH_3COOH. Die Jodoformreaktion tritt erst nach Spaltung durch HCl auf[14]). Chloreinwirkung liefert Chloracetale.

Acetaldoxim $CH_3 \cdot CH : NOH$. Aus Aldehydammoniak[15]) oder Paraldehyd[16]) und NH_2OH. Nadeln vom Schmelzp. 47°. Siedep. 114—115°. In H_2O, Alkohol und Äther löslich.

Acetaldehydsemicarbazon $CH_3CH : N \cdot NH \cdot CONH_2$. Aus Aldehydammoniak und Semicarbazid-HCl[17]). Nadeln aus H_2O oder Alkohol vom Schmelzp. 162°.

Acetaldehydphenylhydrazon $CH_3 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$[18]). Existiert in zwei Modifikationen[19]). α-Derivat Schmelzp. 98—101°; β-Derivat Schmelzp. 75°[20]).

Substitutionsprodukte des Acetaldehyds: Chloracetaldehyd $CH_2Cl \cdot CHO + {}^1/_2\,H_2O$. Durch Erhitzen von Chloracetal mit Oxalsäure[21]). Siedep. 85,5°.

[1]) Tröger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3316 [1892]. — Orndorff u. White, Amer. Chem. Journ. **16**, 57 [1894].

[2]) Burstyn, Monatshefte f. Chemie **23**, 731 [1902].

[3]) Coppola, Annali di Chim. e di Farmacol. [4] **5**, 140 [1887].

[4]) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 953 [1897]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **16**, 103 [1899].

[5]) Dancer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 240 [1864].

[6]) Claus u. Trainer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3094 [1886].

[7]) Alsberg, Jahresber. d. Chemie **1864**, 485.

[8]) Geuther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 63 [1863].

[9]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 156 [1835]. — Stas, Annales de Chim. et de Phys. [3] **19**, 146 [1847].

[10]) Würtz u. Frapolli, Annales de Chim. et de Phys. [3] **56**, 139 [1859].

[11]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3053 [1897].

[12]) Geuther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 63 [1863]. — Engel u. Girard, Jahresber. d. Chemie **1880**, 694. — Tschitschibabin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 186 [1904].

[13]) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 331 [1901]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 360 [1901].

[14]) Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 512 [1883].

[15]) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1526 [1882]. — Petraczek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2784 [1882]. — Dunstan u. Dymond, Journ. chem. Soc. **61**, 473 [1892]; **65**, 209 [1894].

[16]) Petraczek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 829 [1883]. — Wieland, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1676 [1907].

[17]) Bailey u. Knox, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 881 [1907]. — Thiele u. Bailey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **303**, 75 [1898].

[18]) Bamberger u. Pemsel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 88 [1903].

[19]) Lockemann u. Liesche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **342**, 15 [1905].

[20]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 795 [1896].

[21]) Natterer, Monatshefte f. Chemie **3**, 446 [1883].

Dichloracetaldehyd $CHCl_2 \cdot CHO$. Aus trichlormilchsaurem Na[1]). Siedep. 88—90°.

Trichloracetaldehyd, Chloral $CCl_3 \cdot CHO$. Aus abs. Alkohol durch längere Einwirkung von Chlor[2]). Siedep. 97,8—98,1°. Spez. Gewicht 1,5197 bei 15°. Wird durch Alkali in Chloroform und Ameisensäure gespalten. Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit H_2O zu

Chloralhydrat $CCl_3 \cdot CH \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$. Tafeln vom Schmelzp. 57°. Siedep. 97,5°. Über die Eigenschaften des Chloralhydrats[3]). Chloralhydrat erhöht in kleinen Dosen (0,7%) die Gärkraft des Hefepreßsaftes[4]); tötet zu 0,1% Infusorien, Rotatorien, Diatomeen in 24 Stunden. Im tierischen Organismus paart es sich mit Glucuronsäure und erscheint im Harn als Urochloralsäure $CCl_3CH_2O \cdot C_6H_9O_6$[5]). Eingabe per os (1,5—5 g) wirkt hypnotisch und anästhesierend[6]); diese hypnotische Wirkung beruht auf dem Vorhandensein der Aldehydgruppe, welche im Organismus zu Alkohol reduziert wird und sich mit Glucuronsäure paart (v. Mering). Über toxische Wirkungen des Chloralhydrats[7]). Wirkt auf Herz und Gefäße ähnlich wie Chloroform, setzt den Blutdruck herab[8]). Setzt (beim Meerschweinchen 0,16 bis 0,18 g injiziert) Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureproduktion herab[9]). Chloral regt die Gallensekretion an[10]), steigert die Pankreassekretion[11]) und die Eiweißumsetzung[12]), bewirkt Anhäufung von Glykogen in der Leber[13]). Verteilung des Chloralhydrats im Organismus und seine spez. Affinität zum Zentralnervensystem[14]). Längerer Gebrauch von Chloralhydrat bedingt fettartige Entartung der Organe[15]). Nachweis der Urochloralsäure im Harn[16]). Chloramid, ein Additionsprodukt aus Chloral und Formamid, $CCl_3 \cdot CH \begin{matrix} OH \\ HN \cdot OCH \end{matrix}$ ist ebenfalls ein gutes Hypnoticum[17]) (Zersetzungsp. 60°; löslich in H_2O). Chloralaceton wirkt hypnotisch, reizt aber die Nieren und Harnwege[18]). Als weitere Chlorverbindungen zu hypnotischen Zwecken sind dargestellt: Anhydroglykochloral, „Chloralose"; Dimethyläthylcarbinolchloral, „Dormiol"; ein Polychloral, „Viferral." Über die Verbindungen des Chlorals[19]). Chloralhydrat besitzt außerdem antiseptische Eigenschaften, indem es mit Albuminaten nicht faulende Verbindungen eingeht[20]).

Bromacetaldehyd $CH_2Br \cdot CHO$[21]). Öl vom Siedep. 80—105°.

Dibromacetaldehyd $CHBr_2 \cdot CHO$[22]). Öl vom Siedep. 142°.

Tribromacetaldehyd, Bromal $CBr_3 \cdot CHO$[23]). Öl vom Siedep. 174°.

[1]) Reisse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **257**, 331 [1890].

[2]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **1**, 189 [1832]. — Fritsch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **279**, 293 [1894]. — Trillat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 230 [1897].

[3]) Mauch, Archiv d. Pharmazie **240**, 113 [1902].

[4]) Ducháček, Biochem. Zeitschr. **18**, 211 [1909].

[5]) Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 274 [1893]. — v. Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 480 [1882]. — Musculus u. v. Mering, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 486 [1875].

[6]) Liebreich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 269 [1869]. — Arloing, Jahresber. d. Chemie **1879**, 996.

[7]) Glagoleff, Malys Jahresber. d. Tierchemie **33**, 774 [1904].

[8]) Bock, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 158 [1898].

[9]) Rumpf, Archiv f. d. ges. Physiol. **33**, 538 [1884].

[10]) Falloise, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1903**, 1106.

[11]) Wertheimer u. Lepage, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 668 [1900]. — Frouin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 461 [1904].

[12]) Peiser, Fortschritte d. Medizin **11**, 1 [1893].

[13]) Nebelthau, Zeitschr. f. Biol. **28**, 138 [1904].

[14]) Archangelsky, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 347 [1901].

[15]) Wolff u. Willach, Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 87 [1901].

[16]) Vitali, Bolletino chimico farmaceutico **1899**, V. — Kulisch, Chem. Centralbl. **1897**, II, 391.

[17]) Alt, Berl. klin. Wochenschr. **1889**, Nr. 33.

[18]) Tappeiner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **33**, 364 [1894].

[19]) Cohn, Pharmaz. Centralhalle **51**, 655, 678 [1910].

[20]) Jacobsen, Jahresber. d. Chemie **1872**, 441. — Personne, Jahresber. d. Chemie **1874**, 507.

[21]) Fischer u. Landsteiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2551 [1892]. — Freundler u. Ledru, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 794 [1905].

[22]) Pinner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 67 [1875].

[23]) Schäffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 366 [1871].

Jodacetaldehyd $CH_2J \cdot CHO$[1]). Zersetzungsp. bei 80°. Spez. Gewicht 2,14 bei 14°.
Trijodacetaldehyd, Jodal $CJ_3 \cdot CHO$[2]). Siedep. über 200°.
Aminoacetaldehyd $CH_2 \cdot NH_2 \cdot CHO$[3]). Sehr unbeständig.

n-Butyraldehyd.

Mol.-Gewicht 72,08.
Zusammensetzung: 66,59% C, 11,21% H, 22,20% O.

C_4H_8O.

Vorkommen: Im Eucalyptus Globulus[4]); im Cajeputöl (Melaleuca spec.)[5]).

Bildung: Durch Oxydation von Eiweißstoffen durch Chromsäure neben Propionaldehyd[6]); aus β-Butylenglykol $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$ durch 10proz. H_2SO_4 bei 100°[7]); aus Propylchlorid $CH_3CH_2CH_2Cl$ und durch Äther verdünnte Ameisensäure[8]).

Darstellung: Durch Destillation eines Gemenges von Calciumformiat und Calciumbutyrat mit Eisenfeile und Reinigung der bei 70—110° siedenden Fraktion über die Bisulfitverbindung[9]).

Physiologische Eigenschaften: n-Butyraldehyd wird durch Lebergewebe („Aldehydmutase") in Buttersäure und Butylalkohol übergeführt („Cannizarosche Umlagerung")[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 73—77°; 73—74°. Spez. Gewicht 0,8170 bei 20°; 0,9107 bei 0°. Löslich in H_2O. Anodische Oxydation liefert CO_2 neben wenig Fettsäure[11]). Einwirkung von Ammoniak auf den Aldehyd[12]). $C_4H_8ONaHSO_3$, in H_2O oder Alkohol lösliche Blättchen. Er bildet Phenylhydrazone: n-Butyraldehydphenylhydrazon[13]) vom Siedep. 190—195° bei 80 mm; n-Butylaldehyd-p-nitrophenylhydrazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 91—92°[14]). Diphenylhydrazon, ein Öl[15]).

Butyraldehydammoniak $CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)OH$[16]). Krystalle, oberhalb 4° zerfließlich. Löslich in Alkohol, schwer in H_2O oder Äther.

β-Chlorbutyraldehyd $CH_3CHCl \cdot CH_2 \cdot CHO$. Aus Crotonaldehyd durch Salzsäuregas[17]). Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 96—97°. In H_2O unlöslich.

Butyrchloral $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$. Aus gekühltem Paraldehyd durch Chloreinwirkung[18]). Siedep. 164—165° bei 750 mm. Zieht H_2O stark an.

---

[1]) Chautard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **16**, 147 [1889].
[2]) Bertrand, Jahresber. d. Chemie **1881**, 588.
[3]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 93 [1893].
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, I, 18.
[5]) Voiry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1539 [1888].
[6]) Guckelberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 52 [1847].
[7]) Kadiera, Monatshefte f. Chemie **25**, 332 [1904].
[8]) Houben, Chem.-Ztg. **29**, 667 [1905].
[9]) Lipp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **211**, 355 [1882]. — Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 146 [1871]. — Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 186 [1872]. — Kahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3364 [1885].
[10]) Parnas, Biochem. Zeitschr. **28**, 274 [1910].
[11]) Heimrod u. Levene, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4443 [1908].
[12]) Tschitschibabin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 1229 [1905].
[13]) Plancher u. Carrasco, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 31 [1905].
[14]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 235 [1908].
[15]) Maurenbrecher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3583 [1906].
[16]) Lipp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **211**, 357 [1882].
[17]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 100 [1872].
[18]) Pinner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 26 [1875].

Urobutyrchloralsäure $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$. Im Harn nach Einnahme von Butyrchloral[1]). Darstellung aus dem Harn[2]). Nadeln, löslich in H_2O, wenig in Äther. Linksdrehend. Reduziert kochende Fehlingsche Lösung erst nach Erhitzen mit verdünnten Säuren.

Brombutyraldehyd C_4H_7BrO. Siedep. 235°[3]).

Isovaleraldehyd.

Mol.-Gewicht 86,10.

Zusammensetzung: 69,69% C, 11,73% H, 18,58% O.

$$C_5H_{10}O.$$

$$\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ & CH \\ & | \\ & CH_2 \\ & | \\ & CHO \end{matrix}$$

Vorkommen: Im Cajeputöl (Melaleuca spec.)[4]); im Niaouliöl[5]); im amerikanischen Pfefferminzöl[6]); wahrscheinlich im Nelkenöl (Eugenia caryophyllata)[7]); im Lavendelöl (Lavandula vera D. C.)[8]); im Kessoöl[9]); im ostindischen Sandelholzöl[10]).

Bildung: Aus Gelatine durch Oxydation mittels H_2O_2[11]); durch Oxydation von Isoamylalkohol $(CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$[12]); bei der trocknen Destillation von isovaleriansaurem Calcium[13]); beim Erhitzen von Amylenbromid $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ mit H_2O und PbO auf 135°[14]); aus i-Leucin $CH_3(CH_2)_3 \cdot CH \cdot (NH_2) \cdot CO_2H$ durch Natriumhypochlorit[15]); aus Isobutylmagnesiumbromid[16]) oder Isobutylmagnesiumchlorid und Piperidylformamid[17]).

Darstellung: Durch Oxydation von Isoamylalkohol mittels Kaliumbichromat — H_2SO_4 bei 100°[18]).

Nachweis: Durch den charakteristischen Geruch und Oxydation zu Isovaleriansäure (Siedep. 175°).

Physiologische Eigenschaften: Isovaleraldehyd wird durch Lebergewebe („Aldehydmutase") in Isovaleriansäure und Isoamylalkohol übergeführt[19]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 91,5—92,5° bei 739,5 mm. Spez. Gewicht 0,8222 bei 0°; 0,80405 bei 15°. Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Gramm) 742,1 Cal.

[1]) Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 491 [1882]. — Külz, Malys Jahresber. d. Tierchemie **1882**, 95.

[2]) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **28**, 509 [1882]; **33**, 223 [1884].

[3]) Etard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25** [2] 501 [1892].

[4]) Voiry, Bulletin de la Soc. chim. [2] **50**, 108 [1888].

[5]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1070 [1893].

[6]) Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894].

[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 44.

[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 41.

[9]) Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **228**, 483 [1890].

[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1910**, II, 98.

[11]) Neuberg u. Blumenthal, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 238 [1902].

[12]) Dumas u. Stas, Annales de Chim. et de Phys. [2] **73**, 145 [1840]. — Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1047 [1902].

[13]) Chancel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 318 [1846]. — Ebersbach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 262 [1858]. — Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 302 [1865]. — Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 600 [1872].

[14]) Michaelenko, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **27**, 57 [1895].

[15]) Langheld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2360 [1909].

[16]) Gattermann u. Maffezzoli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4152 [1903].

[17]) Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 987 [1903].

[18]) Bouveault u. Rousset, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 301 [1894]. — Cohn, Monatshefte f. Chemie **17**, 127 [1896]. — Kolbe u. Guthrie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 296 [1859].

[19]) Parnas, Biochem. Zeitschr. **28**, 274 [1910].

Polymerisation des Aldehyds[1]) durch Erhitzen auf 240°, mit Zinkspänen auf 180°, mit Pottasche auf 40—50°, durch festes Alkali bei 0°. Durch Einwirkung von $Ca(OH)_2$ entsteht Isobutylaldol $C_8H_{16}O_2$ (Siedep. 123—125° bei 15 mm)[2]); durch CaO bei 100° zerfällt der Aldehyd[3]). Durch Kochen mit HNO_3 (20proz.) entsteht Dinitrobutan[4]). Durch komprimierten Wasserstoff bei Gegenwart von Eisen oder Nickel bei 400° wird der Aldehyd zu Gärungsamylalkohol reduziert[5]). Einwirkung von H_2S[6]), von Ammoniak[7]) auf den Aldehyd. Peroxyd $C_5H_{10}O_2$[8]). Beim Erhitzen auf 200° mit Essigsäureanhydrid entsteht enol-Isovaleraldehydacetat $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot O_2 \cdot C \cdot CH_3$ (Siedep. 127—133° bei 760 mm)[9]). $C_5H_{10}O \cdot NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$[10]). — HCl-Salz $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2CHCl]_2O$[11]).

Isovaleryldimethyläther $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$. Aus dem Aldehyd, CH_3OH und CH_3COOH[12]). Siedep. 124°. Spez. Gewicht 0,852 bei 10°.

Diäthyläther $(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$. Aus dem Aldehyd, C_2H_5OH und CH_3COOH[12]). Siedep. 168°. Spez. Gewicht 0,835 bei 12°.

Äthylenäther $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2CH \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C_2H_4$. Aus dem Aldehyd und Äthylenglykol bei 130°[13]). Siedep. 145° bei 758 mm. Spez. Gewicht 0,9437 bei 0°.

Isovalerylglyceral $(CH_3)_2CHCH_2CHO_2C_3H_5(OH)$. Aus dem Aldehyd und Glycerin bei 170—180°[14]). Siedep. 224—228°. Spez. Gewicht 1,027 bei 0°. Zersetzlich.

Diacetat $(CH_3)_2 \cdot CHCH_2CH \begin{matrix} O \cdot OC \cdot CH_3 \\ O \cdot OC \cdot CH_3 \end{matrix}$. Aus dem Aldehyd und Essigsäureanhydrid bei 200°[15]). Siedep. 195°. Spez. Gewicht 0,963.

Isovaleraldehydammoniak $(CH_3)_2 \cdot CHCH_2CH(OH)NH_2 + 7\,H_2O$. Aus dem Aldehyd und konz. wässerigen Ammoniak[16]). Schmelzp. 56—58°. Löslich in Alkohol.

Isovaleraldoxim $(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH : N \cdot OH$. Siedep. 78,5—79° bei 21 mm[17]).

Isovaleraldehydphenylhydrazon $(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH : N \cdot NHC_6H_5$. Siedep. 150° bei 11 mm[18]).

Isovaleryldiphenylhydrazon $C_4H_8 : N_2 \cdot N : (C_6H_5)_2$. Prismen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 36—36,5°[19]).

Monochlorvaleraldehyd C_5H_9ClO. Durch Einwirkung von Chlor auf abgekühlten Isovaleraldehyd[20]). Siedep. 134—135°. Spez. Gewicht 1,108 bei 14°.

γ-Bromisovaleraldehyd $(CH_3) \cdot (CH_2Br) : CHCH_2CHO$. Aus Isoamylalkohol und Brom[21]); aus Isoamyläther[22]).

Jodisovaleraldehyd C_5H_9JO. Aus dem Aldehyd, Jod und Jodsäure in alkoholischer Lösung[23]). Bei —20° flüssig; riecht heftig. Spez. Gewicht 2,17 bei 17°.

[1]) Borodin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 552 [1869]; **5**, 481 [1872]; **6**, 983 [1873]; Jahresber. d. Chemie **1864**, 338. — Kohn, Monatshefte f. Chemie **17**, 146 [1896]; **18**, 189 [1897]. — Gäß u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 369 [1875].

[2]) Herrmann, Monatshefte f. Chemie **25**, 188 [1904].

[3]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 68 [1861].

[4]) Ponzio, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 432 [1896].

[5]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1270 [1907].

[6]) Barbaglia, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1574 [1880].

[7]) Tschitschibabin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 1229 [1905].

[8]) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **374**, 288 [1910].

[9]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2014 [1909].

[10]) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 370 [1856].

[11]) Bruylants, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 414 [1875].

[12]) Alsberg, Jahresber. d. Chemie **1864**, 486.

[13]) Lochert, Annales de Chim. et de Phys. [6] **16**, 34 [1889].

[14]) Harnitzky u. Menschutkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 127 [1865].

[15]) Kolbe u. Guthrie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 296 [1859].

[16]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 218 [1864]. — Linbawin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **6**, 34 [1874].

[17]) Dutoit u. Fath, Journ. de Chim. phys. **1**, 358 [1903]. — Bamberger u. Scheutz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2023 [1901].

[18]) Arbusow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2296 [1910].

[19]) Maurenbrecher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3583 [1906].

[20]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 402 [1871].

[21]) Etard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25** [2], 501 [1892].

[22]) Genvresse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 890 [1895].

[23]) Chautard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **16**, 163 [1889].

n-Capronsäurealdehyd.

Mol.-Gewicht 100,12.
Zusammensetzung: 71,91% C, 12,11% H, 15,98% O.

$C_6H_{12}O$.

CH_3
CH_2
CH_2
CH_2
CH_2
CHO

Vorkommen: Im Öl von Eucalyptus Globulus Labill.[1]).

Bildung und Darstellung: Aus Capronsäure $CH_3(CH_2)_4COOH$ durch Einwirkung von Zinkstaub bei 300° [2]); durch Destillation von Calciumcapronat + Calciumformiat[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 131°; 127,9° bei 737,6 mm. Spez. Gewicht 0,8498 bei 0°; 0,8335 bei 20°. Leicht oxydabel an der Luft. Platinschwarz hydriert zu n-Blutyraldehyd und n-Butylalkohol[4]).

Trichlorcapronsäurealdehyd (Hexylchloral) $C_6H_9Cl_3O$. Aus Acetaldehyd durch Chlor[5]). Siedep. 212—214°. Unlöslich in H_2O.

Önanthaldehyd, Önanthol.

Mol.-Gewicht 114,14.
Zusammensetzung: 73,59% C, 12,39% O, 14,02% O.

$C_7H_{14}O$.

CH_3
CH_2
CH_2
CH_2
CH_2
CH_2
CHO

Bildung: Beim Ranzigwerden der Fette durch Oxydation der Ölsäure[6]); aus Ricinusöl durch Destillation[7]).

Darstellung: Durch Destillation von Ricinusöl bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum[8]).

$$\underset{\text{Ricinolsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} = \underset{\text{Undecylensäure}}{C_{10}H_{19}CO_2H} + \underset{\text{Önanthol}}{CH_3(CH_2)_5CHO}.$$

Physiologische Eigenschaften: Önanthol wird durch Behandlung mit Lebergewebe in Önanthsäure und Heptylalkohol übergeführt („Cannizarosche Umlagerung")[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit vom Siedep. 155° bei 760 mm; 44° bei 9 mm. HNO_3 oder Alkali wirken polymerisierend auf den Aldehyd. Natriumamalgam in

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, I, 18.
[2]) Mailhe, Chem.-Ztg. **33**, 242 [1909].
[3]) Lieben u. Janecek, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 130 [1877].
[4]) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 23 [1910].
[5]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1052 [1877].
[6]) Scala, Stazioni sperim. agrarie ital. **30**, 613 [1898].
[7]) Bussy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 246 [1846].
[8]) Schiff, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 77. — Erlenmeyer u. Sigel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 342 [1875]. — Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2035 [1877]. — Jourdan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 102 [1880].
[9]) Parnas, Biochem. Zeitschr. **28**, 274 [1910].

eisessigsaurer Lösung reduziert zu Alkoholen; durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Önantholammoniak $C_7H_{14}ONH_3$, durch alkoholische HCl Diäthylacetal[1]). Einwirkung von CH_2O auf Önanthol[2]). Durch Ozonisieren von Önanthol entsteht das Peroxyd $CH_3(CH_2)_5CH : O : O$, ein in Alkohol oder Äther lösliches Öl vom spez. Gew. 0,9081 bei 8°[3]). Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid führt zu Phenylhexylcarbinol[4]).

Önantholaldoxim $C_8H_{13}CH : NOH$[5]).

Phenylhydrazon $CH_3(CH_2)_5CH : N \cdot NHC_6H_5$. Siedep. 202—203 bei 19 mm[6]).

Önantholhydroxamsäure $C_7H_{15}O_2N$. Schmelzp. 75—76°[7]).

Jodönanthol $C_7H_{13}JO$[8]).

n-Octylaldehyd.

Mol.-Gewicht 128,16.

Zusammensetzung 74,91% C, 12,61% H, 12,48% O.

$$C_8H_{16}O.$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ (CH_2)_4 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CHO \end{array}$$

Vorkommen: Im Citronenöl (Citrus Limonum)[9]).

Darstellung: Aus den bei der Destillation des Citronenöles erhaltenen Terpenen durch Ausschütteln mit konz. Natriumbisulfitlösung und fraktionierter Destillation. Durch Oxydation des Octylalkohols $CH_3(CH_2)_6 \cdot CH_2OH$ mittels Kaliumbichromat $+ H_2SO_4$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 60—63° bei 10 mm; 80—85° bei 15 mm. $d_{15} = 0{,}827$. $n_D = 1{,}4314$ bei 20°. Beim Schütteln mit H_2O_2 polymerisiert sich der Aldehyd zu einem festen Körper. Mit Natriumbisulfit bildet er eine krystallinische Verbindung, mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure die Octyl-γ-naphthocinchoninsäure (Schmelzp. 234° aus Alkohol). Peroxyd $C_8H_{16}O_2$, Schmelzp. —4 bis +3°[10]).

Oxim $CH_3(CH_2)_6CH : N \cdot OH$. Aus dem Aldehyd und NH_2OH. Schmelzp. 35°.

Semicarbazon $CH_3(CH_2)_6CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Aldehyd und Semicarbazid. Schmelzp. 72°.

n-Nonylaldehyd.

Mol.-Gewicht 142,18.

Zusammensetzung: 75,96% C, 12,79% H, 11,25% O.

$$C_9H_{18}O.$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ (CH_2)_5 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CHO \end{array}$$

---

[1]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3054 [1897]. — Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1014 [1898].

[2]) van Marle u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1341 [1903].

[3]) Harries u. Langfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 36 [1906].

[4]) Colacicchi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, II, 600 [1910].

[5]) Westenberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2992 [1883]. — Ponzio, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 432 [1896]. — Bourgeois u. Dambmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2860 [1893].

[6]) Arbusow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2296 [1910].

[7]) Angelico u. Fanara, Gazzetta chimica ital. **31**, II, 15 [1901].

[8]) Chautard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **16**, 170 [1889].

[9]) v. Soden u. Rojahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2809 [1901]. — Burgess, Proc. Chem. Soc. **17**, 171 [1901].

[10]) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **374**, 288 [1910].

Vorkommen: Im Citronenöl (Citrus Limonum)[1]); im deutschen Rosenöl[2]); im Mandarinenöl (Citrus madurensis Loureiro)[3]); im Ceylon-Zimtöl (Cinnamonum ceylanicum)[4]).

Bildung: Aus Ölsäureozoniden durch Erwärmen mit H_2O [5]); aus Octylmagnesiumchlorid[6]).

Darstellung: Durch fraktionierte Destillation des Rosenöles und Darstellung der Natriumbisulfitverbindung[2]) oder aus dem Citronenöl über das Semicarbazon[1]).

Nachweis. Durch Überführung in die Pelargonsäure (Siedep. 252—253°; Schmelzp. des Zinksalzes 132°).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 80—82° bei 14 mm. $d_{15} = 0{,}8277$. $n_D = 1{,}42452$ bei 16°. Durch Oxydation mit Ag_2O entsteht Pelargonsäure $CH_3(CH_2)_7 \cdot COOH$.

Peroxyde $CH_3(CH_2)_7CHO_2$ [7]). Es existieren zwei vom Schmelzp. 6° und Schmelzp. 73°. Löslich in organischen Solvenzien.

Semicarbazon $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH : N \cdot NHCO \cdot NH_2$ [8]). Blättchen (aus Methylalkohol) vom Schmelzp. 100°; 89,5°.

n-Decylaldehyd.

Mol.-Gewicht 156,20.

Zusammensetzung: 76,82% C, 12,94% H, 10,24% O.

$$C_{10}H_{20}O.$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CH_2)_6 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{array}$$

Vorkommen: Im Öl der süßen Pomeranzen und Apfelsinenschalen (Oleum Aurantii dulcis)[9]); im Mandarinenöl (Citrus madurensis)[10]); im Citrusöl (Oleum Citri)[11]); im Cassieöl (Acacia Farnesiana)[12]); im Edeltannöl (Abies pectinata)[13]); im Irisöl[14]); im Corianderöl[15]); im Sadebaumöl[16]).

Bildung: Aus Nonylmagnesiumchlorid[17]).

Darstellung: Durch fraktionierte Destillation der ätherischen Öle und Behandlung mit Natriumbisulfit.

Nachweis: Durch Überführung in die n-Caprinsäure (Schmelzp. 30°; Siedep. 169—171° bei 18 mm) oder in das Semicarbazon (Schmelzp. 102°) oder in die Decyl-Naphtocinchoninsäure (Schmelzp. 237°).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 80—91° bei 6 mm; 93—94° bei 12 mm; 207—209° bei 755 mm. $d_{15} = 0{,}836$. $n_D = 1{,}42977$ bei 15°. Bildet mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure eine Naphtocinchoninsäure $C_{23}H_{27}O_2N$. Durch Oxydation mit Ag_2O entsteht n-Caprinsäure $CH_3(CH_2)_8COOH$. Das Semicarbazon schmilzt bei 102° [16]).

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 67. — v. Soden u. Rojahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2809 [1901].
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1900**, II, 56.
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 35.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 64.
[5]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3728 [1906].
[6]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 1322 [1904].
[7]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 446 [1909]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **374**, 288 [1910].
[8]) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 311 [1906].
[9]) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 523 [1900].
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 35.
[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, II, 61.
[12]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 16.
[13]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 49.
[14]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1907**, I.
[15]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1909**, II, 32.
[16]) Elze, Chem.-Ztg. **34**, 767 [1910]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1910**, II, 93
[17]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 1322 [1904].

n-Laurinaldehyd.

Mol.-Gewicht 174,14.
Zusammensetzung: 82,69% C, 8,12% H, 9,19% O.

$C_{12}H_{14}O$.

CH_3
CH_2
$(CH_2)_8$
CH_2
CHO

Vorkommen: Im Edeltannöl (Abies pectinata)[1]; im Öl von Chamaecyparis Lawsoniana P. (Cupressus Lawsoniana A. Murr)[2].

Darstellung: Aus dem ätherischen Öl durch Ausschütteln mit Bisulfit[2]. Durch Destillation eines Gemenges der Calcium- und Bariumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vakuum[3].

Nachweis: Durch Überführung in die Laurinsäure (Schmelzp. 43°) oder in das Semicarbazon (Schmelzp. 102°).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen vom Schmelzp. 44,5°; Siedep. 142—143° bei 22 mm; 184—185° bei 100 mm; 108—120° bei 5 mm. Dichte 0,8388. Wird an der Luft leicht zu Laurinsäure $CH_3(CH_2)_{10}\cdot COOH$ oxydiert.

Semicarbazon $CH_3(CH_2)_{10}CH : N\cdot NHCONH_2$. Aus dem Aldehyd und Semicarbazid. Schmelzp. 102°.

Myristinaldehyd.

Mol.-Gewicht 212,28.
Zusammensetzung: 79,14% C, 13,32% H, 7,54% O.

$C_{14}H_{28}O$.

Vorkommen: Im Öl der Rinde Ocotea usambarensis Engl.[4].

Bildung: Durch Destillation von myristinsaurem Barium und Bariumformiat im Vakuum[5]; aus Myristinalkohol durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessiglösung[6].

Darstellung: Durch Ausschütteln des Öles mit Bisulfit[4].

Nachweis: Durch Oxydation zu Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ oder Überführung in das Semicarbazon (Schmelzp. 100—101°).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 52,5°. Siedep. 168—169° bei 22 mm; 214—215° bei 100 mm.

$C_{14}H_{28}ONaHSO_3$. Glänzende Blättchen[7]. — $C_{14}H_{28}OKHSO_3$[7].

α, β-Hexylenaldehyd (Blätteraldehyd).

Mol.-Gewicht 98,10.
Zusammensetzung: 73,40% C, 10,29% H, 16,31% O.

$C_6H_{10}O$.

CH_3
CH_2
CH_2
CH
CH
$C\overset{O}{\underset{H}{}}$

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 48.
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1910**, II, 135.
[3]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1414 [1880].
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1906**, I, 71.
[5]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1415 [1880].
[6]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 1306 [1904].
[7]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2361 [1890].

Vorkommen: In allen Pflanzen, welche Chlorophyll besitzen[1]), so z. B. in der Hainbuche, Edelkastanie, Wein, Adlerfarn, Schwarzerle, Ahorn, Eiche, Lupine, Klee, Rotbuche, Himbeere, Haselnuß, Walnuß[2])[1]).

Darstellung: Feingehackte Hainbuchenblätter werden mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit einer heißen, alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzhydrazid versetzt, der freie Aldehyd wird durch H_2SO_4 und Vakuumdestillation gewonnen[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, eigentümlich scharf riechendes Öl vom Siedep. 47—48° bei 17 mm. Spez. Gewicht 0,8513 bei 19°; 0,8684 bei 0°. Ag_2O oxydiert zu α,β-Hexylensäure $CH_3 \cdot CH_2CH_2CH : CH \cdot COOH$ (Nadeln vom Schmelzp. 32—33°).

Benzhydrazid $C_5H_9CH : N \cdot NHCOC_6H_5$. Schmelzp. 112—113° (aus Benzol und Ligroin).

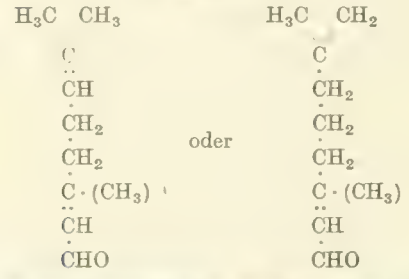
m-Nitrobenzhydrazid $C_5H_9CH : N \cdot NH \cdot COC_6H_4NO_2$. Schmelzp. 166—167°, sintert bereits bei 155° (aus Alkohol oder Benzol).

Citral, Geranial.

Mol.-Gewicht 152,16.

Zusammensetzung: 78,87% C, 10,62% H, 10,51% O.

$C_{10}H_{16}O$.



Vorkommen: Citral kommt ausschließlich in ätherischen Ölen vor: Im Lemongrasöl (Andropogon citratus)[3]); im Citronenöl (Citrus Limonum Risso)[4]); im Öl von Tetranthera polyantha Nees[5]); im Öl von Eucalyptus Staigeriana[6]); im japanischen Pfefferöl (Xanthoxylon piperitum)[7]); im Öl der Citronellafrüchte[8]); im westindischen Limettöl (Citrus medica L.)[9]); im Bayöl (Myrcia und Pimenta spec.)[10]); im Öl aus Backhousia citriodora[11]); im Melissenöl (Melissa officinalis L.)[12]); im Cedroöl (Citrus medica Risso)[13]); im deutschen Rosenöl[14]); in Pimenta officinalis Lindl, in Pimenta acris, Lippia citriodora[15]); im Sassafrasblätteröl

[1]) Curtius u. Franzen, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch., mathem.-naturw. Abt. **1910**, 20. Abh.; Centralbl. f. Biochemie u. Biophysik **11**, 416 [1911].

[2]) Franzen, Chem.-Ztg. **34**, 1003 [1910].

[3]) Dodge, Amer. Chem. Journ. **12**, 557 [1890]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 831 [1899]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 17; **1898**, II, 66. — Mannich, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 86 [1903].

[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 17; **1903**, II, 25. — Litterer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1079 [1905].

[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 44; **1905**, I, 87. — Charabot u. Laloue, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 349 [1908].

[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, I, 19; **1907**, II, 37.

[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1890**, II, 49.

[8]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 202 [1891].

[9]) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 174 [1895].

[10]) Power u. Kleber, Chem. Centralbl. **1897**, II, 42.

[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 17; **1905**, I, 83, II, 42.

[12]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1894**, II, 37; **1895**, II, 58. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 830 [1899].

[13]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1895**, II, 18. — Burgess, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1226; **1902**, I, 725.

[14]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1900**, II, 57. — Walbaum u. Stephan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2305 [1900].

[15]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1896**, II, 77. — Schimmel, Chem. Centralbl. **1900**, II, 969.

(Laurus sassafras)[1]); im Mandarinenöl (Citrus madurensis Loureiro)[2]); in Eucalyptus patentinervis und vitrea[3]); im Verbenaöl (Verbena triphylla L.)[4]); im Kobuschiöl (Magnolia Kobus)[5]); im Grasser Verbenaöl[6]); im Öl von Monarda citriodora[7]); im Öl von Calypthrantes paniculata Ruiz et Par.[8]); im japanischen Zimtöl (Cinnamomum Loureirii Nees)[9]); im Öl und den Zweigen des Citronenbaumes und der süßen Orangen (Citrus aurantium Risso)[10]); im Ingweröl (Zingiber offic. Roscoe)[11]); im Öl aus Leptospermum Liversidgei[12]); im Java-Citronenöl[13]).

Bildung: Aus Geraniol $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2OH$ [14]) oder Lavendol[15]) durch Oxydation mittels $CrO_3 + H_2SO_4$; durch Destillation eines Gemisches von geraniumsaurem Calcium und Calciumformiat[16]); durch Oxydation von Linalool $(CH_3)_2C : CHCH_2CH_2C \cdot (CH_3)(OH) \cdot CH : CH_2$ [17]).

Darstellung: Aus Lemongrasöl[18]). Isolierung aus ätherischen Ölen und Reinigung des rohen Citrals über die Natriumbisulfitverbindung[19]). Trennung von Citronellal und Methylheptenon mittels der Bisulfitverbindung[20]).

Nachweis: Citral gibt mit Mercurisulfatlösung in 25proz. H_2SO_4 eine hellrote Färbung und darauf einen weißen Niederschlag[21]). Nachweis durch Überführung in die Citryl-β-naphtocinchoninsäure (Schmelzp. 200°)[22]).

Bestimmung: Die quantitativen Bestimmungen erfolgen mittels der Bisulfitverbindungen[23]) oder durch Überführung in Citralidencyanessigsäure $C_9H_{15}CH : C(CN) \cdot CO_2H$ (Schmelzp. 122°)[24]). Spektroskopische Methode[25]). Calorimetrische Bestimmung in Citronenölen[26]). Bestimmung im Lemongrasöl[27]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Eingabe per os (Kaninchen) von Citral a finden sich im Harn zwei isomere, zweibasische Säuren $C_{10}H_{14}O_4$, außerdem treten gepaarte Glucuronsäuren auf; der Harn dreht links[28]). Im Hundeharn treten nach Verfütterung von Citral nur Glucuronsäureverbindungen auf[28]). Im Kaninchenorganismus wird Citral wahrscheinlich zunächst zu Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ oxydiert — soweit es nicht mit Glucuronsäure gepaart wird —, die dann weiter zu $C_{10}H_{14}O_4$ oxydiert wird[29]). Das kettenförmige Citral leistet der Oxydation im Tierkörper mehr Widerstand als das Cyclocitral[28]).

[1]) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 103 [1896].
[2]) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 583 [1897].
[3]) Baker, Proc. Linn. Soc. of N. S. Wales **1900**, II, 300.
[4]) Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 885 [1900].
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 81; **1908**, I, 56.
[6]) Theulier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 1113 [1902].
[7]) Brandel, Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, II, 59.
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 98.
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, II, 100.
[10]) Litterer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1079 [1905].
[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1905**, II, 34.
[12]) Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. Wales **1906**.
[13]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1910**, I.
[14]) Barbier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 803 [1893]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2966 [1890]; **24**, 201 [1891]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3311 [1898].
[15]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 599 [1892].
[16]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 827 [1898].
[17]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3283 [1898].
[18]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2317 [1898].
[19]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 820, 3318 [1898].
[20]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 812 [1899]. — Flatau u. Labré, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 1012 [1898]; **21**, 1020 [1899].
[21]) Burgess, The Analyst **25**, 265 [1900].
[22]) Döbner u. Felber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2026 [1894]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3324 [1898].
[23]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3324 [1898]. — Kremers u. Brandel, Pharm. Review **22**, 15, 72 [1904]. — Chace, Amer. Chem. Journ. **28**, 1472 [1906].
[24]) Strebel u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3329 [1898].
[25]) Buylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1907**, 955.
[26]) Hiltner, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**, 798 [1909].
[27]) Bloch, Bulletin des Sc. pharmacol. **15**, 72 [1907].
[28]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 110 [1900].
[29]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 261 [1901].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution[1]). Das gewöhnliche Citral ist ein Gemisch zweier stereoisomerer Modifikationen (Citral a und b)[2]), in welche es sich durch Schütteln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung zerlegen läßt; Citral a reagiert leichter mit der Säure[3]). Die Modifikationen können auch durch ihre Semicarbazone getrennt werden[4]).

Gewöhnliches Citral: Öl vom Siedep. 225—227° bei 760 mm; 110—112° bei 12 mm. Spez. Gewicht 0,889 bei 20°. $n_D = 1{,}4884$. Optisch inaktiv. Photolyse von Citral durch ultraviolette Strahlen[5]). CrO_3 oxydiert zu 2-Methyl-4-heptenon (6), ammoniakalische Silberoxydlösung zu Geraniumsäure $(CH_3):C:CH\cdot CH_2\,CH_2C\cdot(CH_3):CH\cdot COOH$[6]). Durch Oxydation mittels Ozon entsteht ein Ozonid $C_{10}H_{16}O_5$[7]). Energische Oxydation mittels $KMnO_4$ oder $CrO_3 + H_2SO_4$ liefert Aceton und Lävulinsäure[8]). Reduktion durch Natriumamalgam in alkoholischer, schwach mit Eisessig angesäuerter Lösung gibt Geraniol $(CH_3)_2:C:CH\cdot CH_2CH_2C\cdot(CH_3):CH\cdot CH_2OH$[9]). Über Reduktion unter Anwendung von Palladium als Katalysator[10]), durch feinen Wasserstoff und Metallpulver[11]), durch Zink in Eisessigalkohol[12]). Alkali spaltet in der Hitze in Acetaldehyd und Methylheptenon[13]). Durch Einwirkung von Säuren entsteht Cymol $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$[14]). Bildung von Veilchenriechstoffen aus Citral[15]).

Citral a (Geranial) $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\cdot CH_3$[16]). Wird dargestellt aus der $HC\cdot CHO$

Bisulfitverbindung des gewöhnlichen Citrals durch Soda[17]). Siedep. 118—119° bei 20 mm. Spez. Gewicht 0,8898 bei 20°. $n_D = 1{,}4891$. Verhält sich bei Oxydation und Kondensation wie gewöhnliches Citral; durch Alkalieinwirkung geht es über in

Citral b (Neral)[17]) $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2CH_2\cdot C\cdot CH_3$[16]). Kommt im Lemongrasöl und $OHC\cdot C\cdot H$

Verbenöl vor[18]). Siedep. 102—104° bei 12 mm. Spez. Gewicht 0,888 bei 19°. $n_D = 1{,}49001$. Bei Oxydation und Kondensation verhält es sich wie gewöhnliches Citral; geht durch Einwirkung von Säuren in Citral a über[19]). Von Citral a unterscheidet es sich durch physiologisches Verhalten, siehe dieses.

Citralnatriumbisulfit $C_9H_{15}CH\!<\!\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}$. Aus Citral und $Na_2SO_3 - 7\,H_2O$[20]). Durch heißes H_2O zersetzliche Verbindung.

Citralhydrosulfonsaure Derivate.[21])

Anilid $C_{10}H_{16}:N\cdot C_6H_5$. Aus Citral und Anilin bei 150°[22]). Öl vom Siedep. 200° bei 20 mm.

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3278 [1898]. — Barbier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 617 [1900]. — Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1780 [1906].

[2]) Tiemann u. Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 877 [1900]. — Barbier u. Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 1159 [1895].

[3]) Tiemann u. Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 880 [1900].

[4]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 115 [1899].

[5]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1349 [1910].

[6]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3556 [1890]; **24**, 203 [1891].

[7]) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 351 [1905]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1933 [1903]; **40**, 2823 [1907].

[8]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2718 [1893].

[9]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 828 [1898].

[10]) Skita, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1627 [1909].

[11]) Enklaar, Chem. Weekblad **4**, 322 [1907]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2083 [1908].

[12]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 408, 413 [1899].

[13]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 107 [1899].

[14]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 204 [1891].

[15]) Metzner u. Otto, D. R. P. 201 058 [1905]. — Maichmeyer, D. R. P. 178 298 [1904].

[16]) Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1780 [1906].

[17]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 117 [1899].

[18]) Tiemann u. Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 878 [1900].

[19]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 423 [1899].

[20]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3311 [1898].

[21]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3313, 3315, 3322 [1898].

[22]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2709 [1893].

Semicarbazone $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ [1]). Vom Schmelzp. 164° und 171°.

Oxim $C_{10}H_{16} : N \cdot OH$. Aus Citral und NH_2OH [1]). Schmelzp. 143—145° bei 12 mm; 136—138° bei 11 mm.

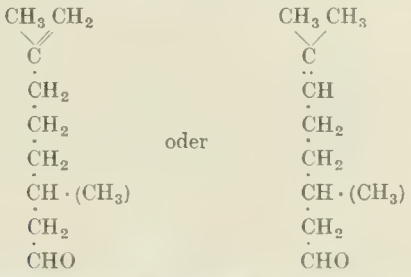
Citrylhydroxamsäure $C_8H_{14} : CH \cdot C\overset{NOH}{\underset{OH}{/}}$. Öl aus Citral und Benzolsulfohydroxamsäure [2]).

Citronellal.

Mol.-Gewicht 154,18.

Zusammensetzung: 77,83% C, 11,79% H, 10,38% O.

$C_{10}H_{18}O$.



Vorkommen: Im Citronellöl (Andropogon Nardus L. Ceylon)[3]); im Oleum Citri[4]); im Melissenöl (Melissa officinalis)[5]); im Citronenöl (Citrus Limonum)[6]); im Lemongrasöl (Andropogon citratus D. C.)[7]); in Eucalyptusölen in größerer Menge (Eucalyptus macolata var. citriodora)[8]); im Rindenöl von Tetranthera polyantha var. citrata[9]); im „Java Lemon olie" findet sich l-Citronellal[10]).

Bildung: Aus Citronellol $\overset{CH_3}{\underset{CH_2}{}}C \cdot CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2 \cdot CH_2OH$ durch Oxydation mittels CrO_3 oder Bichromat und Schwefelsäure[11]); durch Destillation eines Gemisches von citronellsaurem Calcium mit Calciumformiat[12]).

Darstellung: Die Isolierung des Aldehyds aus den citronellalreichen Ölen (Citronellöl, Eucalyptusölen) geschieht in Form seiner krystallinischen Bisulfitverbindung, welche dann durch Alkalicarbonat zersetzt wird[13]). Trennung des Citronellals von Citral und Methylheptenon[14]).

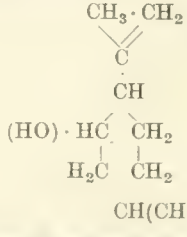
Nachweis: Als Semicarbazon, Blättchen vom Schmelzp. 82,5°, die racemische Form schmilzt bei 96° [15]); oder als Citronellyl-β-naphtocinchoninsäure. Nadeln vom Schmelzp. 225° [16]).

[1]) Tiemann u. Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 881 [1900].
[2]) Velardi, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 66 [1904].
[3]) Dodge, Amer. Chem. Journ. **11**, 460 [1889]; **12**, 553 [1890]. — Wright, Pharmac. Journ. London [3] **5**, 233 [1875]. — Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 7 [1872]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 209 [1891].
[4]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2027 [1894].
[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 208 [1891]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1895**, II, 58.
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 17.
[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 17. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 812, 834 [1899].
[8]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 904 [1896]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, I, 19; **1901**, I, 30; **1907**, II, 37.
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1905**, I, 87. — Chavabot u. Laloue, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 349 [1908].
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 21.
[11]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 34 [1897].
[12]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2902 [1898].
[13]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 913 [1896]. — v. Heyden Nachf., D. R. P. 124 229, Chem. Centralbl. **1901**, II, 903.
[14]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 815, 834 [1899].
[15]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 34 [1897].
[16]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2025 [1894].

Bestimmung: Die quantitative Bestimmung des Citronellals beruht auf seiner charakteristischen Ringschließung zu Isopulegol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid[1]), der bei dieser Ringschließung gebildete Ester wird verseift und das Alkali zurücktitriert.

Physiologische Eigenschaften: Nach Verfütterung von Citronellal (Kaninchen) treten im Harn gepaarte Glucuronsäuren auf[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution[3]). Öl von intensivem, melissenartigem Geruch. Siedep. 205—208°; 203—204°; 103—105° bei 25 mm; 72—73° bei 4,5 mm. Spez. Gewicht 0,8554 bei 17,5°. $n_{D_{17,5}} = 1{,}444$—$1{,}449$. $[\alpha]_D = +12°\ 30'$ (Tiemann-Schmidt). Das in der Natur vorkommende Citronellal ist rechtsdrehend mit einer Ausnahme, siehe „Vorkommen". l-Citronellal: $[\alpha]_D = -3°$. Siedep. 205—208°; spez. Gewicht 0,8567 bei 15°. Citronellal geht bei längerem Stehen oder durch Acetanhydrid bei Gegenwart von H_2SO_4 in Isopulegol über



Reduktion mittels Natriumamalgam in alkoholischer, schwach essigsaurer Lösung führt in Citronellol $C_{10}H_{20}O$ über[5]). Durch vorsichtige Oxydation mittels Silberoxyd entsteht Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$[6]), beim Einleiten von Ozon in Citronellal das Ozonid $C_{10}H_{18}O_5$[7]); energische Oxydation liefert Aceton und β-Methyladipinsäure[8]). Durch Alkalieinwirkung verharzt der Aldehyd. Er addiert Brom, durch Erhitzen der Bromverbindung entsteht Cymol. Über Kondensationsprodukte des Citronellals[9]). Bildung von Riechstoffen aus Citronellal[10]).

Bisulfitverbindungen $C_9H_{17}CH(OH) \cdot SO_3Na$[11]). In H_2O lösliche Krystalle. — $Na \cdot C_9H_{18}(SO_3Na)CHO$. — $C_9H_{18}(SO_3Na)CH(OH) \cdot SO_3Na$. Zerfließliche Krystalle[11]). — $(C_{10}H_{18}O)_2Ba(SO_3H)_2$[12]). Unlösliches Pulver.

Dimethylacetal $C_9H_{17}CH\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$. Aus dem Aldehyd und methylalkoholischer Salzsäure[13]). Siedep. 110—112° bei 12—13 mm. $[\alpha]_D^{31} = +55°$.

Oxim $C_9H_{17}CH : N \cdot OH$. Aus Citronellal und NH_2OH in neutraler Lösung[14]). Siedep. 135—136° bei 14 mm. Geht durch Wasserentziehung in das Nitril über.

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 913 [1896]. — v. Heyden Nachf., D. R. P. 124229, Chem. Centralbl. **1901**, II, 903.

[2]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 110 [1900].

[3]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 737 [1896]. — Bouveault u. Gourmand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1699 [1904]. — Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 458 [1900]. — Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 38 [1897]. — Harries u. Schauwecker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2981 [1901]. — Harries u. Himmelmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2187 [1908].

[4]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 913 [1896]; **30**, 22 [1897]; **32**, 825 [1899]. — Wegscheider u. Späth, Monatshefte f. Chemie **30**, 825 [1910].

[5]) Dodge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 175 [1890]. — Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 906 [1896].

[6]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 208 [1891]; **26**, 2256 [1893].

[7]) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 350 [1906]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2187 [1908].

[8]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 908 [1896].

[9]) Rupe u. Lotz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2796 [1903]. — Rupe, Pfeiffer u. Splittgerber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2813 [1907].

[10]) Metzner u. Otto, D. R. P. 201 058 [1905].

[11]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3306 [1898].

[12]) Leser, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1026 [1899].

[13]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 587 [1900].

[14]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2255 [1893].

Semicarbazon $C_9H_{17}CH : N \cdot NHCONH_2$. Aus Citronellal und Semicarbazid[1]). Schmelzp. 84°, 82,5° (d, l-Modifikation Schmelzp. 96°). Löslich in Alkohol oder Äther. Optisch aktiv.

Phenylhydrazon $C_9H_{17}CH : N \cdot NHC_6H_5$. Öl aus Citronellal und Phenylhydrazin[2]).

Aldehydalkohol.

Mol.-Gewicht 140,12.
Zusammensetzung: 68,51% C, 8,65% H, 22,84% O.
Mol.-Gewicht 138,10.
Zusammensetzung: 69,52% C, 7,31% H, 23,17% O.

$C_8H_{12}O_2$ oder $C_8H_{10}O_2$.

Vorkommen: In grünen Pflanzenteilen[3]).

Darstellung: Durch Wasserdampfdestillation von Pflanzenblättern.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Aldehyd besitzt reduzierende Eigenschaften. Mit m-Nitrobenzhydrazid $C_6H_4(NO_2)CONH \cdot NH_2$ gibt er krystallinische Kondensationsprodukte, aus denen man durch Destillation mit verdünnter H_2SO_4 und nochmaliger Kondensation mit m-Nitrobenzhydrazid charakteristische Hydrazone gewinnen kann.

Cimicinaldehyd.

Mol.-Gewicht 224,28.
Zusammensetzung: 80,26% C, 12,61% H, 7,13% O.

$C_{15}H_{28}O$ (?).

Vorkommen: Im Spinngewebe[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzp. 71—72°.

B. Ketone.

Aceton, Dimethylketon.

Mol.-Gewicht 58,06.
Zusammensetzung: 62,00% C, 10,44% H, 27,56% O.

C_3H_6O.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix}$$

Vorkommen: In Pflanzen (wahrscheinlich nur als Spaltungsprodukt): In den Blättern von Erythroxylon Coca Lam.[5]) und von Manihot Glaziovii, einer Kautschukpflanze[6]); im ätherischen Öl der Atlas-Ceder (Cedrus atlantica)[7]), der Teeblätter (Thea chinensis)[8]), der Dilemblätter (Pogostemon comosus Miqu.)[5]); im Nelkenöl (Eugenia caryophyllata Thunb.); im rohen Holzgeist[9]). Neben Blausäure hat man Aceton bei der Destillation vieler Pflanzen beobachtet, so bei Triglochin maritima[10]), Phaseolus lunatus, Hevea brasiliensis, Passiflora alata, P. coerulea, P. foetida, Tacsonia spec., T. van Volxemii[11]) und anderen.

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 34, 37 [1897]; **31**, 3307 [1898].
[2]) Dodge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 175 [1890].
[3]) Curtius u. Reinke, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **15**, 201 [1897].
[4]) Valente, Gazzetta chimica ital. **12**, 557 [1882].
[5]) Van Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 425 [1894].
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1896**, II, 77.
[7]) Grimal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 582, 1057 [1902].
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1898**, I, 53.
[9]) Völckel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 310 [1851].
[10]) Greshoff, Pharmac. Weekblad **45**, 1165 [1908].
[11]) Greshoff, Archiv d. Pharmazie **244**, 665 [1906]. Sack, Pharmac. Weekblad **48**, 307 [1911].

Im tierischen Organismus: Im Harn des Menschen (0,01—0,03 g pro die)[1]; im normalen Pferde- (2,3—4 mg im l)[2], Kuh-, Hunde-, Katzenharn; im menschlichen Blut[3]; überhaupt in tierischen Geweben und Flüssigkeiten[4]; in der Exspirationsluft[5]. In pathologischen Fällen tritt erhöhte Acetonausscheidung ein, so bei Diabetes mellitus[6], bei kontinuierlichem Fieber, im Hungerzustande, bei Personen, die mit kohlehydratfreier Kost ernährt werden; in den Organen von im Coma diabeticum Verstorbener[7] (vgl. hierzu „Physiologische Eigenschaften").

Bildung: Acetonbildung bei der normalen und anaeroben Atmung lebender und erfrorener Pflanzen[8]; aus Milchzucker durch Bact. lactis aerogenes[9]; aus kohlehydrathaltigen Nährböden durch Bacillus macerans[10]; aus peptonhaltigen Nährböden durch Bacillus violarius acetonicus[11]; in mit N_2O_3 behandelten Erythrinablättern[12]; bei der Oxydation von Eiweiß (Gelatine) mittels H_2O_2 bei Gegenwart von Ferrosulfat bei 37° [13]; aus krystallinischem Ovalbumin[14]. Bildung bei der trocknen Destillation des Holzes[15], der Citronensäure[16], von Acetaten[17], von Zucker oder Gummi mit Kalk[18]) oder von Zucker für sich[19]); durch Oxydation der Citronensäure mittels $KMnO_4$ [20]); durch Oxydation der Buttersäure[21]), der Isobuttersäure oder Isovaleriansäure[22]), der β-Oxybuttersäure[23]), des Leucins[24]) mittels H_2O_2; aus Natriumisobutyrat durch Elektrolyse[25]); bei der anodischen Oxydation von Isobutyraldehyd[26]); durch Elektrolyse von brenztraubensaurem Kalium + Kaliumacetat[27]); aus Kohlenoxyd und Äthan im Ozonisator mittels dunkler, elektrischer Entladungen[28]); durch katalytische Spaltung der Essigsäure[29]); aus Isopropylalkohol im Glasrohr bei 620° in Gegenwart von Messing[30]); aus Propylenoxyd $\begin{matrix} H_3C \cdot CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} O$ bei 250—260° in Gegenwart von Aluminium-

[1]) v. Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 541 [1882]. — Hirschfeld, Zeitschr. f. klin. Medizin **28**, 176 [1905]. — Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Medizin **31**, 22 [1897]. — Penzoldt, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **34**, 127 [1883]. — Baginsky, Deutsche med. Wochenschr. **1887**, Nr. 27. — Cotton, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **10**, 193 [1899].

[2]) Kiesel, Archiv f. d. ges. Physiol. **97**, 480 [1903].

[3]) Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 554 [1882].

[4]) Maignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1063 [1905]. — Halpern u. Landau, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **3**, 466 [1906].

[5]) Schwarz, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **1900**, 484. — Müller, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 351 [1898]. — Le Nobel, Centralbl. f. med. Wissensch. **1884**, Nr. 24.

[6]) Petters, Kaulich u. Betz, Jahresber. d. Chemie **1851**, 805. — Magnus-Levy, Die Acetonkörper. Ergebnisse d. inn. Medizin u. Kinderheilk. **1**, 361 [1908].

[7]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 255 [1908/09]. — Erben, Internat. Beiträge z. Pathol. u. Ther. d. Ernährungsstörungen **2**, Heft 2, 249 [1910].

[8]) Palladin u. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 214 [1906].

[9]) Baginsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 434 [1888].

[10]) Schardinger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **14**, 772 [1905].

[11]) Brédaudat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 128 [1906].

[12]) Betting, Pharmac. Weekblad **46**, 1089 [1909].

[13]) Neuberg u. Blumenthal, Deutsche med. Wochenschr. **1901**, Nr. 27; Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 238 [1902].

[14]) Orgler, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 583 [1902].

[15]) Völckel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 310 [1851].

[16]) Robiquet, Berzelius' Jahresber. **18**, 502 [1839].

[17]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **1**, 225 [1832]. — Dumas, Annales de Chim. et de Phys. [2] **49**, 208 [1832].

[18]) Fremy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 279 [1835].

[19]) Trillat, Chem. Centralbl. **1906**, I, 917.

[20]) Péan, Jahresber. d. Chemie **1858**, 585.

[21]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 77 [1908].

[22]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 227 [1908].

[23]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 91 [1908].

[24]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 63 [1908].

[25]) Moest, D. R. P. 138 442 [1901].

[26]) Heimrod u. Levene, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4443 [1908].

[27]) Hofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 650 [1900].

[28]) De Hemptinne, Chem. Centralbl. **1897**, II, 1045.

[29]) Sabatier u. Senderens, Annales de Chim. et de Phys. [8] **4**, 433 [1905].

[30]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1047 [1902].

oxyd[1]); aus acetessigsauren Salzen durch Eiweißkörper[2]); aus dem Amid der α-Bromisobuttersäure durch Kalilauge[3]); aus dem Glucosid Phaseolunatin $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C < \begin{matrix} O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ CN \end{matrix}$ durch Emulsin oder verdünnte Säuren neben Blausäure und Dextrose[4]); aus Tetrolsäure $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ durch Erhitzen mit H_2O auf 330°[5]); aus Acetylchlorid und Zinkmethyl[6]); aus Allylen[7]); aus Halogenkohlenwasserstoffen[8]). — Über die Bildung von Aceton im tierischen Organismus siehe „Physiologische Eigenschaften".

Darstellung: Durch Destillation von Bariumacetat oder Calciumacetat[9]). Aus essigsauren Salzen bei Gegenwart von Erdalkalihydroxyden[10]). Darstellung von Aceton unter Verwendung von mit Kalk oder alkalischen Erden umschichteten Holzblöcken[11]). Gewinnung aus Holzessigsäure[12]), aus „Acetonölen"[13]), aus der Luft[14]). Die Trennung von Methylalkohol erfolgt durch Destillation über $CaCl_2$ oder als Acetonnatriumdisulfit oder durch Bindung des Methylalkohols an eine organische Säure. Fabrikation[15]) und Reinigung[16]) des Acetons. Trennung des Acetons von Propylaldehyd als Semicarbazon[17]). Trennung des Acetons von Acetessigsäure, d. h. die Bestimmung des präformierten Acetons siehe unter „Bestimmung".

Nachweis: Einige ccm der acetonhaltigen Lösung werden mit etwas 1 proz. Natriumnitroprussidlösung und einigen Tropfen Alkali versetzt, die auftretende, rubinrote Färbung geht durch Essigsäureüberschuß in Purpurrot und zuletzt in Blau über; bei Abwesenheit von Aceton entsteht eine gelbe Färbung (Legalsche Probe)[18]). Statt Alkali können auch Ammoniak[19]) oder primäre Amine[20]) angewandt werden, es entsteht dann intensive Rotviolettfärbung. — Die Acetonlösung wird mit 1 ccm 10 proz. alkoholischer Salicylaldehydlösung und etwas festem Alkali versetzt, es tritt ein karmoisinroter Ring auf (ev. auf etwa 70° erwärmen) von dem Natriumsalz des o, o-Dioxydibenzalacetons herrührend[21]). — Jodoformbildung aus Aceton, Jod und KOH (Liebensche Probe); bei Gegenwart von Alkohol oder Aldehyd verwendet man Ammoniak und das Jod in alkoholischer oder in Jodammoniumlösung[22]). — Indigoprobe: Aus Aceton + o-Nitrobenzaldehyd entsteht o-Nitrophenylmilchsäureketon, welches durch Alkali in Indigo übergeht, beim Ausschütteln mit Chloroform färbt sich dieses blau[23]). — Nachweis von Aceton durch Nitroprussidnatrium und Ammoniak bei Gegenwart von Kreatinin, es entsteht intensive Rotfärbung[24]). — Aus Aceton und Hydroxylamin entsteht Acetoxim, dieses wird bromiert und durch Einwirkung von Pyridin in das blaue Bromnitrosopropan umgelagert[25]). — Man schüttelt eine mit alkoholischem Kalihydrat versetzte Sublimatlösung mit

[1]) Ipatiew u. Leontowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2016 [1903].
[2]) Pollak, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 232 [1907].
[3]) Mossler, Monatshefte f. Chemie **29**, 69 [1908].
[4]) Dunstan u. Henry, Proc. Roy. Soc. **72**, 285 [1903].
[5]) Desgrez, Annales de Chim. et de Phys. [7] **3**, 225 [1894].
[6]) Freund, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 11 [1861].
[7]) Schrohe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 367 [1875]. — Kutscherow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 15 [1884].
[8]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 125 [1866]; **161**, 58 [1872]. — Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 365 [1868].
[9]) Becker, D. R. P. 170 533 [1903]. — Wenghoffer, D. R. P. 144 328 [1902].
[10]) Bauschlicher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, Ref. 698 [1895].
[11]) Hawliczek, D. R. P. 114 196 [1899].
[12]) Société P. Camus & Co., D. R. P. 198 852 [1905].
[13]) Jürgensen u. Bauschlicher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, Ref. 950 [1895].
[14]) Robertson u. Rintoul, D. R. P. 154 124 [1903].
[15]) Beckert, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 515 [1901].
[16]) Marshall, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 645 [1904].
[17]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 191 [1904].
[18]) Legal, Breslauer ärztl. Zeitschr. **3** u. **4** [1883].
[19]) Le Nobel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 9 [1888].
[20]) Rimini, Chem. Centralbl. **1898**, II, 133.
[21]) Fabinyi, Chem. Centralbl. **1900**, II, 302.
[22]) Gunning, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 147 [1885]. — Mauban, Thèse de Paris 1905. — Weitbrecht, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie **47**, 23 [1909]. — Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 236 [1870].
[23]) Penzoldt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 147 [1885]; Archiv f. klin. Medizin **34**, 132 [1884]. — Baeyer u. Drewsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2860 [1882].
[24]) Rothera, Journ. of Physiol. **37**, 491 [1908].
[25]) Stock, Diss. Berlin 1899. — Fröhner, Deutsche med. Wochenschr. **1901**, Nr. 27. — Neuberg u. Blumenthal, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 238 [1902].

Aceton stark um, das Aceton löst das Hg-Salz [Nachweis durch $(NH_4)_2S$][1]). — Salicylaldehydprobe nach Frommer[2]); Isonitrilprobe von Vournasos[3]); Reaktion von Sternberg[4]) und von v. Bitto[5]), von Bardach[6]); kombinierter Legal-Liebenscher Nachweis[7]). Nachweis des Acetons durch Bildung von Acetonsuperoxyd[8]). Zum Nachweis von Spuren Aceton dient das Dibenzalaceton (Schmelzp. 112°)[9]). Modifikationen von Acetonnachweisen im Harn[10]). Nachweis bei Gegenwart von Albumin[11]). Nachweis in spiritushaltigen Arzneimitteln[12]), im Senfspiritus[13]), im Holzgeist[14]).

Bestimmung:[15]) Bestimmung des Gesamtacetons (Messinger-Huppert): Aceton reagiert mit alkalischer Jodlösung unter Bildung von Jodoform und Essigsäure; Wägen des gebildeten Jodoforms oder Zurücktitrieren des überschüssigen Jods[16]); gegen diese Methode wurden unerhebliche Einwendungen gemacht[17]). Arbeiten über Acetonbestimmung im Harn[18]). Bestimmung des Gesamtacetons in frischem Blut und Organen[19]). Bestimmung in der Atemluft[20]). Bestimmung des Acetons mittels Mercurisulfat[21]). Isolierung und Bestimmung des Acetons als Aceton-p-nitrophenylhydrazon[22]). Bestimmung durch Oxydation mittels alkalischer Permanganatlösung[23]). Isolierung des Acetons durch Kondensation mit Benzaldehyd als Dibenzalaceton[24]). Isolierung und Bestimmung des Acetons als solches durch

---

[1]) Reynolds; Gunning, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 148 [1885].

[2]) Frommer u. Emilewicz, Berl. klin. Wochenschr. **42**, 1008 [1905].

[3]) Vournasos, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 137 [1904].

[4]) Sternberg, Centralbl. f. Physiol. **15**, 69 [1901].

[5]) v. Bitto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **269**, 377 [1892].

[6]) Bardach, Zeitschr. f. analyt. Chemie **49**, 103 [1910]; Centralbl. f. inn. Medizin **30**, 785 [1909].

[7]) Studer, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1152.

[8]) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 125 [1900].

[9]) Vorländer u. Hobohm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1840 [1896].

[10]) Bohrisch, Pharmaz. Ztg. **5**, 184, 206, 220, 245 [1907].

[11]) Bardach, Chem.-Ztg. **33**, 570 [1909].

[12]) Ziegler, Apoth.-Ztg. **20**, 822 [1905]; **21**, 72 [1906].

[13]) Barth, Apoth.-Ztg. **20**, 758 [1905]. — Lücker, Apoth.-Ztg. **20**, 725 [1905].

[14]) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 149 [1888].

[15]) Embden u. Schmitz, Abderhaldens Biochem. Arbeitsmethoden. Berlin 1910. **3**, II, 912.

[16]) Huppert, Analyse des Harns. 1898. S. 760. — Embden u. Schmitz, Abderhaldens Handbuch. 1910. **3**, 913. — Geelmuyden, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 303 [1896]. — Neuberg, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 238 [1902]. — Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1903**, 434. — Reiche, Diss. Leipzig 1904. S. 30. — Embden, Beiträge z. chem. Physiol u. Pathol. **8**, 122 [1906]. — Möller, Zeitschr. f. klin. Medizin **61**, 207 [1907]. — Krauß, Apoth.-Ztg. **25**, 22 [1910].

[17]) Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 168 [1898]. — Borchardt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 62 [1906]. — Schaffer, Journ. of biol. Chemistry **5**, 220 [1908/09].

[18]) v. Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 541 [1882]. — Huppert, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 632 [1890]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 471 [1890]. — Jolles, Wiener med. Wochenschr. **1892**, 17, 18. — Argenson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1055 [1896]. — Vaubel, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **15**, 241 [1909].

[19]) Embden u. Michaud, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 121, 129 [1906]; **11**, 332 [1908]. — Maignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1063 [1905].

[20]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 436 [1897]. — Voit, Archiv f. klin. Medizin **66** [1899]. — Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 172 [1898]. — J. Müller, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 352 [1898]. — Waldvogel, Acetonkörper. 1903. S. 25.

[21]) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 963 1898]. — Oppenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 986 [1899]; Berl. klin. Wochenschr. **1899**, 828. — Reiche, Diss. Leipzig 1904. — Monimart, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 392 [1907]. — Beckurts, Methoden der Maßanalyse. 1910. S. 405.

[22]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 33 [1905]. — Möller, Zeitschr. f. klin. Med. **64**, 207 [1907]. — Bamberger u. Sternitzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1306 [1893]. — de Graaf, Pharmac. Weekblad **44**, 555 [1907]. — Rowold, Dissertation Gießen 1908.

[23]) Donath u. Ditz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 566 [1899]. — Conroy, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 206 [1900].

[24]) Vorländer u. Hobohm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1840 [1896]. — Embden u. Kalberlah, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 3 [1906].

Destillation[1]). Volumetrische Methode durch Bestimmung des Stickstoffs im Acetonphenylhydrazon[2]). Optische Methoden der Acetonbestimmung[3]). Bestimmung durch das Geisslersche Vaporimeter[4]). Bestimmung des Acetons in Wasser und Alkoholen[5]), im Holzgeist[6]), im denaturierten Spiritus[7]). Trennung des Acetons von der Acetessigsäure, d. h. die Bestimmung des präformierten Acetons für sich erfolgt durch Absaugen des Acetons im Luftstrom oder durch Destillation bei 35 und Auffangen in alkalischer Jodlösung[8]); titrimetrische Maßnahmen zu dieser Bestimmung[9]). Diese Methode wird zur Bestimmung des Acetons im Blut angewandt[10]).

Physiologische Eigenschaften: Acetonbildung bei der normalen und anaeroben Atmung lebender und erfrorener Pflanzen[11]). Bildung aus Peptonlösungen durch Bacillus violarius acetonicus[12]); aus Kohlehydratlösungen durch Bacillus macerans („Prottebacillus I")[13]); aus dem Glucosid Phaseolunatin durch Emulsin[14]). Aceton tötet die Hefezellen, beeinträchtigt aber die Wirksamkeit des Hefeenzyms nicht, „Acetondauerhefe"[15]). Fällung der Eiweißkörper des Hefepreßsaftes durch Aceton[16]). Zusatz von Aceton schädigt die Gärkraft des Hefepreßsaftes[17]). Die Dämpfe wirken auf grüne Pflanzen unter Schwärzung und Blausäureentwicklung[18]); sie töten Keimlinge[19]).

Aceton ist ein normales Stoffwechselprodukt des tierischen Organismus; die Ausscheidung (beim Menschen) pro die beträgt 1—3 g[20]); für die Exspirationsluft sind die Angaben verschieden, als Mittel pro die: 55 mg[21]), 20—30 mg[22]), 113 mg[23]). Nach Müller und Stammler findet die Ausscheidung der Hauptmenge des Acetons durch die Lungen, weniger durch Haut und Nieren statt[24]). Unter Acetonurie (Diaceturie, Acidosis) versteht man die über die normalen Werte im Harn ausgeschiedenen Acetonkörpermengen. Acetonurie ist die für den Diabetes charakteristische Stoffwechselstörung, doch tritt sie auch bei anderen Krank-

[1]) Deichmüller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 22 [1881]. — Denigès, Centralbl. f. Biochemie u. Biophysik **1910**, Heft 5/6, 239.

[2]) Strache, Monatshefte f. Chemie **12**, 530 [1891]; **13**, 313 [1892]. — Riegler, Centralbl. f. analyt. Chemie **40**, 94 [1901].

[3]) Přibram, Monatshefte f. Chemie **9**, 489 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2601 [1888].

[4]) Parlato, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **140**, 1 [1895].

[5]) Zetsche, Zeitschr. f. physikal. Chemie **44**, 505 [1903].

[6]) Messinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3368 [1888]. — Vignon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 748 [1891]. — Arachequesne, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 695 [1890].

[7]) Van Ekenstein u. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 434 [1903].

[8]) Embden, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **1907**, 252. — Schliep, Centralbl. f. d. ges. Physiol. u. Pathol. d. Stoffw. **8**, 256, 289 [1907]. — Folin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 177 [1907]. — Stuart u. Hart, Journ. of biol. Chemistry **4**, 473 [1908].

[9]) Neubauer u. Huppert, Analyse des Harns. 1897. — Borchardt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 62 [1907].

[10]) Embden u. Engel, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 323 [1908].

[11]) Palladin u. Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, 273 [1906]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 214 [1906].

[12]) Brédaudat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 128 [1906].

[13]) Schardinger, Wiener klin. Wochenschr. **17**, 207 [1904]; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **14**, 772 [1905].

[14]) Dunstan u. Henry, Proc. Roy. Soc. **72**, 285 [1903].

[15]) Albert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3775 [1900]; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **7**, 737 [1901]. — Albert, Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2376 [1902].

[16]) Will, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **20**, 363 [1897]. — Buchner u. Antoni, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 136 [1905].

[17]) Buchner u. Antoni, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 225 [1905].

[18]) Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 481 [1910].

[19]) Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1066 [1910].

[20]) v. Jaksch, Acetonurie und Diaceturie. Berlin 1885. — Engel, Zeitschr. f. klin. Medizin **20**, 514 [1892]. — Hirschfeld, Zeitschr. f. klin. Medizin **28**, 176 [1895]; **31**, 22 [1896]. — Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Medizin **1895**, 1233.

[21]) Müller, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 351 [1898].

[22]) Borchardt u. Lange, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 116 [1907].

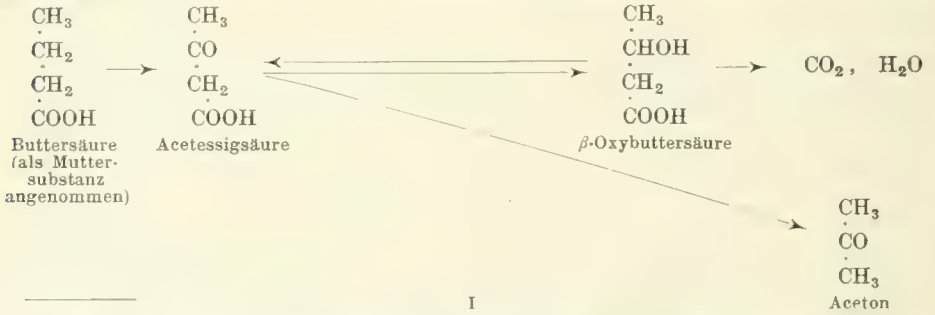
[23]) Schwarz, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **1900**, 484.

[24]) Müller u. Stammler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 352 [1898]. — Müller, Sitzungsber. d. physikal.-chem. Gesellschaft Würzburg **1898**, 2. — Vgl. dagegen Cushny, Journ. of Physiol. **40**, 17 [1910].

heiten und anormalen Zuständen gesunder Personen auf. Zusammenfassende Arbeiten über Acetonurie[1]). Physiologische Acetonurie, besonders nach Fleischkost[2]); fieberhafte Acetonurie bei Fieber; carcinomatöse Acetunorie (v. Jaksch); inanitielle Acetonurie[3]); digestive Acetonurie[4]); konvulsivische Acetonurie bei Eklampsie (Baginsky); experimentelle Acetonurie nach Exstirpation des Plexus coeliacus[5]), des Pankreas[6]); toxische Acetonurie nach Vergiftung mit Phosphor, mit Phloridzin, mit Kurare, mit Antipyrin, Pyrodin, Schwefelsäure, Farnkrautextrakt, bei chronischen Bleivergiftungen und bei Morphinismus, ferner nach Einnahme (beim Menschen) von Benzol, Salol, Benzonaphtol, Heroin[7]). Acidosis bei Kindern und Säuglingen[8]), bei schwangeren Frauen[9]), bei Erkrankung weiblicher Genitales[10]); Diphtherie-Acetonurie[11]); Scharlach-Acetonurie[12]); Acetonurie nach Chloroform- oder Ätheranästhesie[13]).

Zusammenhang der **Acetonkörper** (l-β-Oxybuttersäure, Acetessigsäure, Aceton)[14]): Im tierischen Organismus entsteht aus β-Oxybuttersäure durch Oxydation Acetessigsäure und aus dieser unter CO_2-Abspaltung Aceton: $CH_3CH(OH)CH_2COOH + O = (CH_3CO)CH_2COOH - H_2O = CH_3COCH_3 + CO_2$[15]). Der Organismus ist jedoch auch imstande durch Reduktion aus Acetessigsäure l-β-Oxybuttersäure zu bilden[16]); überlebende Leber (Hund) vermag gleichfalls diese Reduktion auszuführen (Blum, Dakin, Wakeman, Friedmann, Maase). Auch aus der Vermehrung der Acetonkörperausscheidung sowohl durch Einführung von β-Oxybuttersäure (bei schwerem Diabetes) als auch von acetessigsaurem Natrium (per os) ergibt sich die Umkehrbarkeit der Reaktion (Blum, Maase).

Es sind daher für den Abbau der Acetonkörper im tierischen Organismus zwei Möglichkeiten gegeben[17]):



[1]) v. Jaksch, Acetonurie u. Diaceturie. Berlin 1885. — Waldvogel, Acetonkörper. Stuttgatt 1903. — Magnus-Levy, Acetonkörper. Ergebnisse d. inn. Medizin u. Kinderheilk. **1**, 352 [1908]. — Arbeiten bis 1884: Albertoni, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 218 [1884]. — v. Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 6, 541 [1882]; **7**, 478 [1883]; Zeitschr. f. klin. Medizin **5**, 346 [1882].

[2]) Rosenfeld, Deutsche med. Wochenschr. **1885**, Nr. 40.

[3]) Müller, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **131**, Suppl. 135 [1893].

[4]) Lorenz, Zeitschr. f. klin. Medizin **19**, Heft 2 [1891].

[5]) Lustig, Arch. per le science mediche **13**, 6 [1889]; **14**, 1 [1890].

[6]) v. Mering u. Minkowski, Klin. Centralbl. **1889**, 393. — Baldi, Riforma med. **1892**, Nr. 227.

[7]) Vgl. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. **2**, 96.

[8]) Meyer u. Langstein, Jahrb. f. Kinderheilk. **63**, 30 [1906]. — Hüssy, Centralbl. f. d. ges. Physiol. u. Pathol. d. Stoffw. **7**, 5, 33 [1906]. — Tugendreich, Berl. klin. Wochenschr. **45**, 886 [1908]. — Nicolas, Thèse de Paris 1903. S. 77. — Baginsky, Archiv f. Kinderheilkde. **9**, 1 [1888].

[9]) Friedmann, Przegląd lekarski **47**, 467 [1908]. — Stolz, Archiv f. Gynäkol. **65**, 531 [1902].

[10]) Baumgarten u. Popper, Wiener klin. Wochenschr. **19**, 334 [1906]. — Wechsberg, Wiener klin. Wochenschr. **19**, 953 [1906].

[11]) Bottazzi u. Orefici, Lo sperimentale **55**, Heft 5/6 [1901].

[12]) Proskauer, Archiv f. Kinderheilk. **50**, 54 [1909].

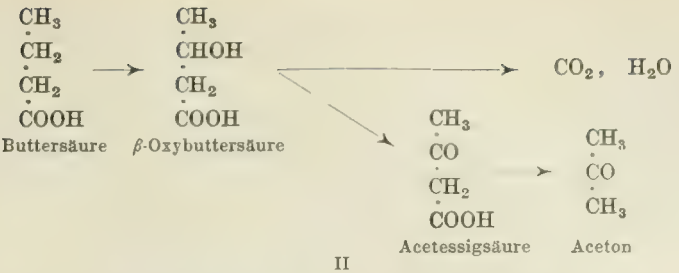
[13]) Baldwin, Journ. of biol. Chemistry **1**, 239 [1906].

[14]) Vgl. hierzu auch „Physiologische Eigenschaften" der β-Oxybuttersäure u. der Acetessigsäure.

[15]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 181 [1893]. — Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 97 [1910]. — Wakeman u. Dakin, Biochem. Journ. **6**, 373 [1909].

[16]) Dakin, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1451 [1910]. — Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683, 1796 [1910]. — Friedmann u. Maase, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1796 [1910]; Biochem. Zeitschr. **27**, 474 [1910]. — Wakeman u. Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 105 [1910].

[17]) Neubauer, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **27**, 566 [1910].



II

Der größte Teil des Acetons ist im Harn und wahrscheinlich auch im normalen oder pathologischen Blute als Acetessigsäure vorhanden (Magnus-Levy). Wo die Acetonkörperausscheidung große Werte erreicht, tritt die Acetessigsäure und das Aceton gegen die β-Oxybuttersäure zurück[1]). Bei größeren Mengen der ersten fehlt die Oxybuttersäure nie, dagegen können bei größeren Mengen dieser letzten die Acetessigsäure und das Aceton fehlen[2]). Bei leichten sowie schweren Diabetesfällen wird weniger Aceton als Acetessigsäure ausgeschieden[3]). Im Hungerzustande ist die Umwandlung der Acetessigsäure zu Aceton gehemmt, die Oxydationsfähigkeit der Zellen also gesunken[4]). Durch Organauszüge, Blut, Eiweißkörper kann Aceton aus acetessigsauren Salzen abgespalten werden[5]). Alle Substanzen, welche bei der Leberdurchblutung Aceton bilden, lassen intermediär Acetessigsäure entstehen[6]). Über die wechselseitigen Beziehungen zwischen β-Oxybuttersäure und Acetessigsäure vgl. „Physiologische Eigenschaften" dieser Säuren.

Ursachen der Acetonurie: Der Abbau der Oxybuttersäure über Acetessigsäure zu Aceton ist eine Folge krankhafter Bedingungen, welche den normalen Abbau der Oxybuttersäure zu $CO_2 + H_2O$ gestört haben. Während die Bildung der Oxybuttersäure aus Acetessigsäure durch pathologische Zustände nicht gestört wird[7]), kann der normale Abbau der Oxybuttersäure schon durch das Fehlen der Kohlehydrate in der Nahrung oder durch ihre mangelhafte Verwertung durch den Organismus (Diabetiker) gestört werden[8]). Reine Eiweißdiät führt beim gesunden Menschen zur Acetonurie[9]), außer wenn abnorm große Mengen Fleisch gegessen werden[10]). Unterernährung ruft gleichfalls Acetonurie hervor[11]). Bei manchen Zuständen (Hunger, Phosphorvergiftung, Chloroformnarkose, Carcinom) ist die Acetonurie hauptsächlich auf Einschmelzung von Körperfett zurückzuführen[12]). Auftreten von Acetonurie nach Chloroform- oder Ätheranästhesie[13]). Beim Hunde müssen Phloridzin und Hunger zusammenwirken, um Acetonurie hervorzurufen[14]). Acidose bei pankreasdiabetischen Hunden[15]).

Muttersubstanzen der Acetonkörper: Während früher das Körpereiweiß als alleinige Muttersubstanz angesehen wurde[16]), ergaben neuere Arbeiten, daß auch die Fett-

[1]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 183 [1899].

[2]) Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 419 [1883]; Deutsches Archiv f. klin. Medizin **37**, 580 [1885].

[3]) Embden, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **24**, 252 [1907].

[4]) Bonninger u. Mohr, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **3**, 675 [1906].

[5]) Pollack, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 232 [1907]. — Embden u. Michaud, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 332 [1908].

[6]) Embden u. Engel, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 323 [1908].

[7]) Blum, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **27**, 575 [1910].

[8]) Hirschfeld, Zeitschr. f. klin. Medizin **31**, 212 [1896]; **28**, 176 [1895].

[9]) Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Medizin **1895**, 1233. — Honigmann, Diss. Breslau 1886. — Ephraim, Diss. Breslau 1885.

[10]) Friedländer, Diss. Breslau 1886.

[11]) Offer, Deutsche med. Wochenschr. **1903**, Nr. 17, S. 136.

[12]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903].

[13]) Baldwin, Journ. of biol. Chemistry **1**, 239 [1906].

[14]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 381 [1888]. — Baer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 271 [1904]; **54**, 153 [1906]. — Marum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 105 [1907].

[15]) Allard, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 388 [1908].

[16]) Ephraim, Malys Jahresber. d. Tierchemie **15**, 467 [1885]. — Vicarelli, Prager med. Wochenschr. **1893**, Nr. 33 u. 35. — Weintraud, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 169 [1894]. — Palma, Zeitschr. f. Heilkde. **15**, 20 [1894].

körper einen wesentlichen Anteil an der Bildung der Acetonkörper haben[1]). Der tierische Organismus nimmt also zur Erzeugung der Acetonkörper die Fette und Eiweißstoffe in Anspruch[2]). Auf alimentärem Wege erhöht Zufuhr von Fettmengen die Acetonkörperausscheidung beim Gesunden und Diabetiker, und zwar beruht diese Vermehrung auf den im Fette enthaltenen niedern Fettsäuren[3]). Acetonurie nach Buttergenuß[4]). Zugeführte Fettmenge (Olivenöl) vermehrt proportional die Acetonkörperausscheidung, auch im nicht diabetischen Organismus[5]). Einfluß verschiedener Fette auf die Ausscheidung[6]). Oleinsäure bewirkt starke Acetonurie (beim hungernden Menschen), Palmitinsäure und Stearinsäure nicht. Abhängigkeit der Ausscheidung von der Zufuhr der Nahrungsmittel[7]). Bei mäßiger Fleischkost ist die Acetonurie am geringsten, bei Hunger oder reichlicher Fleischnahrung mit oder ohne Kohlehydrate bedeutend größer[8]). Von Aminosäuren gehen im diabetischen Organismus Leucin, Tyrosin, Phenylalanin in β-Oxybuttersäure über; von Fettsäuren rufen z. B. Isovaleriansäure, α-Methyl- u. Äthylbuttersäure, β-Methylvaleriansäure (beim schweren Diabetes) Vermehrung der Ausscheidung hervor[9]), nicht aber n-Valeriansäure, Isobuttersäure, Äthylmalonsäure und Methylbernsteinsäure. Bei Acidose, erzeugt durch Entziehung der Kohlehydrate, steigert Leucinzufuhr die Ausscheidung[10]). Aceton als sekundäres Produkt aus Ptomainen[11]). Nach Einnahme von Isopropylalkohol findet sich Aceton im menschlichen Harn[12]). Nach intraperitonealer Injektion von Isovaleriansäure oder von n-Buttersäure tritt beim Hunde Acetonurie auf[13]). Aceton entsteht im Organismus (Hund) nicht aus Oxyisobuttersäure oder aus Mesityloxyd, dagegen aus Acetoxim[14]). Eine erhöhte Bildung der Acetonkörper findet in der Leber phloridzindiabetischer oder pankreasdiabetischer Hunde statt[15]). Buttersaures Natrium (per os, nicht subcutan) vermehrt die Ausscheidung bei phloridzinvergifteten Hunden[16]). Als Acetonbildner bei Durchblutung der Hundeleber, nicht bei der von der Niere, Lunge, Muskulatur, wurden gefunden normales Blut, d-Leucin, d, l-Leucin, l-Tyrosin, Phenylalanin, β-Phenylmilchsäure, Homogentisinsäure, Buttersäure, β-Oxybuttersäure[17]). Durchblutung der Leber mit Fettsäuren von der Buttersäure an aufwärts mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen steigern die Ausscheidung, die Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl dagegen nicht[18]); so sind als β-Oxybuttersäurebildner anzusehen:

[1]) Rosenfeld, Centralbl. f. inn. Medizin **16**, 1233 [1895]. — Mohr u. Löb, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **3**, 193 [1902]. — Waldvogel, Centralbl. f. inn. Medizin **20**, 729 [1898]. — Satta, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 1 [1904]. — Fejes u. Magyar, Orvosi Archivum **8**, 334 [1907].

[2]) Neubauer, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin Wiesbaden **1910**, 566.

[3]) Geelmuyden, Archiv for Mathem. og Naturvidenskap. Kristiania 1896; Skand. Archiv f. Physiol. **11**, 97 [1900]. — Schwarz, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **1**, 1 [1900]; Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903]. — Forssner, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 349 [1909]. — Hagenberg, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **1**, 33 [1900]. — Waldvogel u. Hagenberg, Zeitschr. f. klin. Medizin **42**, 443 [1901]. — Grube, Zeitschr. f. diät. u. physikal. Therapie **6**, 75 [1902]. — Stäubli, Korrespondenzbl. f. Schweiz. Ärzte **38**, 137 [1908]. — Allard, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **57**, 1 [1907]. — Schuman-Leclercq, Wiener klin. Wochenschr. **1910**, 237.

[4]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 431 [1897]; **26**, 381 [1898]. — Mohr u. Löb, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **3**, 193 [1902].

[5]) Forssner, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 349 [1909]; **23**, 305 [1910].

[6]) Joslin, Journ. med. research **12** (New Series 7), 433 [1904].

[7]) Waldvogel, Centralbl. f. inn. Medizin **38**, 506 [1898]. — Ascoli u. Preti, Biochem. Zeitschr. **26**, 55 [1910].

[8]) Voit, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **66**, 564 [1900].

[9]) Baer u. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 89 [1906]; **56**, 92 [1907]; **62**, 129 [1910].

[10]) Borchardt u. Lange, Beiträge z. chem. Physiol u. Pathol. **9**, 116 [1907].

[11]) Müller, Pharmaz. Ztg. **51**, 1019 [1906].

[12]) Albertoni, Rivista di Chim. med. f. farm. **1**, 413 [1883].

[13]) Baumgarten u. Popper, Centralbl. f. Physiol. **20**, 377 [1906].

[14]) Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 168 [1898].

[15]) Embden u. Lattes, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 327 [1908].

[16]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 385 [1898].

[17]) Embden, Salomon u. Schmidt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 129 [1906]. — Embden u. Kalberlah, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 121 [1906]. — Embden, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 348 [1908].

[18]) Embden u. Marx, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 318 [1908].

Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Palmitinsäure, Oleinsäure, Stearinsäure; Acetessigsäure, Isovaleriansäure[1]). Ferner bilden β-Oxyvaleriansäure, Dimethylacrylsäure und Acetaldehyd (Aldol) bei der Hundeleberdurchblutung Aceton[2]). d-Zuckersäure geht in Acetessigsäure über bei der Leberdurchblutung[3]). Buttersäure als typischer Oxybuttersäurebildner (Schwarz- Löb). Steigerung der Acetonbildung aus Buttersäure bei der Leberdurchblutung durch pharmakol. Agenzien[4]). Von den höheren Fettsäuren geht Oleinsäure wahrscheinlich leichter in Aceton über als Palmitinsäure oder Stearinsäure (Ioslin). Dicarbonsäuren sind nicht als Acetonbildner gefunden. Der Abbau der Fettsäuren im Organismus erfolgt wahrscheinlich durch Oxydation in der β-Stellung und Absprengung von zwei Kohlenstoffatomen[5]).

Die Höhe der Acetonkörperausscheidung ist sehr verschieden, die einzelnen Tierklassen zeigen große Unterschiede[6]). Beim Diabetiker unterliegen die Ausscheidungen ebenfalls erheblichen Schwankungen, welche ganz von äußeren Momenten, z. B. vom Alkaligehalt der Nahrung abhängig sind[7]). Spontane Schwankungen in der Ausscheidung[8]). Ausscheidung pro die: 20—30 g[9]); 49,5 g[10]); 50—60 g[11]); 67 g[12]); im Coma diabeticum bei Natronzufuhr bis 119 g. Von den verschiedenen Organen im Coma diabeticum Verstorbener enthält die Leber am meisten β-Oxybuttersäure[13]).

Antiketogene Substanzen. Die wichtigsten Substanzen, welche die Ausscheidung der Acetonkörper vermindern, sind die Kohlehydrate. Kohlehydratreiche Nahrung ruft keine Acetonurie hervor[14]), sie setzt die Ausscheidung beim Diabetiker herab[15]). Verminderung der Ausscheidung bei Fieberacetonurie durch Kohlehydratzufuhr[16]). Die acetonvermindernde Kraft der einzelnen Kohlehydrate ist verschieden[17]). Über die Mengen Kohlehydrate, welche zur Verhütung der Acetonurie nötig sind: Stärke, Rohrzucker, Milchzucker, Lävulose[15]) bewirken per os in Gramm von 50—70 Sinken der Ausscheidung von 0,3—0,7 g auf 0,05—0,02 g in 3—4 Tagen[18]). Die Kohlehydrate wirken hemmend auf die Acetonbildung, indem sie das Fett vor Zerfall schützen[19]). Auch Eiweißstoffe setzen, wenigstens beim Nichtdiabetiker, die Acetonkörperausscheidung herab (Friedländer, Hirschfeld). Verminderung der Acetonausscheidung durch Genuß von Fleisch, Casein, weniger durch den von Eiereiweiß, Thymus bei Gesunden und Diabetikern[20]). Von organischen Säuren setzen vor allen Glutarsäure und ihre höheren Homologen die Ausscheidung herab, ferner Gluconsäure, Glycerin[21]),

---

[1]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 97 [1910]. — Wakeman u. Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 105 [1910]. — Friedmann u. Maase, Biochem Zeitschr. **27**, 474 [1910].

[2]) Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 202, 365, 371 [1908].

[3]) Embden, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin Wiesbaden **1910**, 578.

[4]) Baer u. Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 441 [1910].

[5]) Embden, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **23**, 474 [1906].

[6]) v. Mering, Zeitschr. f. klin. Medizin **16**, 436 [1889]. — Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 181 [1903]. — Baer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 153 [1906].

[7]) Weintraud, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 169 [1894]. — Allard, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **57**, 1 [1907].

[8]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 244/47 [1903]. — Baer u. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 114 [1906].

[9]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 169 [1888].

[10]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 247, 260 [1903].

[11]) v. Noorden, Handbuch der Pathologie u. des Stoffwechsels **2**, 75 [1907].

[12]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 150 [1904].

[13]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 128 [1904]; **58**, 255 [1909].

[14]) Geelmuyden, Archiv for Mathem. og Naturvidenskap. Kristiania 1896.

[15]) Weintraud, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 169 [1894]. — Mohr u. Löb, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **3**, 193 [1902]. — Kolisch, Med. Klin. **7**, 365 [1911].

[16]) Colombo, Malys Jahresber. d. Tierchemie **39**, 810 [1910].

[17]) Jorus, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **6**, 175 [1905].

[18]) Hirschfeld, Zeitschr. f. klin. Medizin **28**, 188 [1895]. — Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 470 [1897]. — Satta, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 15, 388 [1906]. — Waldvogel, Acetonkörper. Stuttgart 1903.

[19]) Schuman-Leclercq, Wiener klin. Wochenschr. **1910**, Nr. 10, 237.

[20]) Rosenthal, Centralbl. f. inn. Medizin **29**, 185 [1908].

[21]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 259 [1903]. — Mohr u. Löb, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **3**, Nr. 8 [1902].

α-Methylbernsteinsäure und α-Methylvaleriansäure (beim Diabetiker)[1]), Glycerinaldehyd[2]); keinen vermehrenden Einfluß zeigen Lävulinsäure[3]), n-Valeriansäure, Isobuttersäure, Äthylmalonsäure[1]). Hemmungskörper für die Acetonbildung scheinen die Hydroxylgruppen besitzenden Substanzen zu sein, Malonsäure hemmt nicht, dagegen Kohlehydrate, Milchsäure, Citronensäure[4]), Natriumcitrat[5]). Einfuhr von Alkohol erniedrigt die Acetonproduktion bei Gesunden und Diabetikern[6]), Einfuhr von Inosit nicht (Magnus-Levy). Bei Acidose, erzielt durch Entziehung von Kohlehydraten, setzen Alanin und Asparagin die Ausscheidung herab, Glykokoll hat keinen Einfluß[7]). Beim Hungernden setzt r-Alanin die Ausscheidung der Oxybuttersäure herab[8]). Nutrose bewirkt beim Diabetiker keine Vermehrung[9]). Herabsetzung der Acidosis (Diabetiker) durch Injektion des Pankreashormons[10]). Beim phloridzinvergifteten Hungerhund tritt Verminderung der Acetonkörperausscheidung nach Einfuhr von Glykolsäure, Glykokoll, Propionsäure, Milchsäure, Alanin, Glutaminsäure und vor allem Glutarsäure ein, keine Verminderung nach Essigsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure; von der Adipinsäure an aufwärts sind die Säuren im Organismus schlecht verbrennbar und werden teilweise zu 50% unverbrannt ausgeschieden, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure zeigen keinen Einfluß[11]). Bei der Durchblutung der Hundeleber zeigten sich als Nicht-Acetonbildner: l-Leucin[12]), Glykokoll, Alanin, Glutaminsäure, Asparagin, α-Amino-n-capronsäure, α-Aminoisovaleriansäure, Isobuttersäure, Isobutylessigsäure, α-Aminoisobuttersäure, α-Oxyisobuttersäure, Phenyl-β-milchsäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure[13]), ferner α-Oxyisovaleriansäure, Brenzweinsäure, Citramalsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Äthylalkohol, Essigsäure, Äthylenglykol[14]). Lebensfrischer Organbrei vermag Acetessigsäure zum Schwinden zu bringen, Aceton weniger[15]). n-Valeriansäure, Amino-n-capronsäure, weniger Isobutylessigsäure vermögen, mit Acetessigsäurebildnern dem Durchblutungsblute hinzugefügt, die Säurebildung aus letzten zu hemmen, nicht dagegen Alanin, Milchsäure, Traubenzucker[16]). Eine Hemmung der Säurebildung findet in der Leber pankreasloser oder phloridzinvergifteter Hunde durch n-Valeriansäure nicht statt[17]).

Verschiedene Einflüsse auf die Acetonkörperausscheidung: Muskelarbeit vermehrt bei kohlehydratarmer Kost die Ausscheidung[18]), vgl. v. Noorden[19]). Im hungernden Organismus ist die Umwandlung der Acetessigsäure zu Aceton gehemmt[20]). Einfluß von Alkalizufuhr auf die Acidosis[21]); Alkali und anorganische Säuren sind ohne wesentlichen Einfluß (Hirschfeld); stark vorhandene Acidosis wird durch Zufuhr von Natriumbicarbonat gesteigert[22]). Widersprechende Ergebnisse nach Salzsäure- oder Phosphorsäurezufuhr (Mohr, Loeb, Weintraud, Wolpe). Einfluß des Natriumcitrats auf die Acidosis[23]). Abhängig-

[1]) Baer u. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 89 [1906]; **56**, 92 [1907].
[2]) Woodyatt, Journ. of the Amer. Med. Assoc. **55**, 2109 [1910].
[3]) Weintraud, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 169, 367 [1894].
[4]) Satta, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 375 [1905]. — Dagegen: Waldvogel, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 150 [1905].
[5]) Lichtwitz, Therapeut. Monatshefte **25**, 81 [1911].
[6]) Török u. Benedikt, Zeitschr. f. klin. Medizin **60**, 329 [1906]. — Neubauer, Münch. med. Wochenschr. **53**, 790 [1906].
[7]) Borchardt u. Lange, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 116 [1907].
[8]) Bonninger u. Mohr, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **3**, 675 [1906].
[9]) Allard, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **57**, 1 [1907].
[10]) Zuelzer, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **5**, 307 [1908].
[11]) Baer u. Blum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 80 [1907]; **11**, 101 [1908].
[12]) Embden, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 348 [1908].
[13]) Embden, Salomon u. Schmidt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 129 [1906].
[14]) Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 202, 365, 371 [1908].
[15]) Embden u. Michaud, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 332 [1908].
[16]) Embden u. Wirth, Biochem. Zeitschr. **27**, 1 [1910].
[17]) Griesbach, Biochem. Zeitschr. **27**, 34 [1910].
[18]) Forssner, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 393 [1909].
[19]) v. Noorden, Handb. d. Pathol. u. d. Stoffwechsels **2**, 66, 82 [1907].
[20]) Bönninger u. Mohr, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **3**, 675 [1906].
[21]) Landau, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 207 [1908]. — Gigon u. Massini, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **96**, 531 [1909].
[22]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 409 [1901].
[23]) Lichtwitz, Therapeut. Monatshefte **25**, 81 [1911].

keit der Acetonglykosurie von Nebenumständen[1]). Zunahme des Acetongehaltes frischer Muskeln in Natriumfluoridlösung (1 : 100) bei 38° [2]).

Ort der Bildung der Acetonkörper ist nach Embden[3]) die Leber, da andere Organe nicht Acetessigsäure bilden, aber im lebenden Organismus kommen wahrscheinlich doch noch andere Organe in Betracht (Magnus - Levy). Die Reduktion der Acetessigsäure zu β-Oxybuttersäure findet wenigstens teilweise in der Leber statt[4]), überlebende Hundeleber vermag diese Reduktion gleichfalls auszuführen[5]). Über die Bildung der Acetonkörper bei der Leberdurchblutung siehe oben. Die Leber der im Coma diabeticum Verstorbenen enthält von allen Organen am meisten β-Oxybuttersäure[6]). Acetonkörperbildung, ein intracellulärer Vorgang[7]). Die Ausscheidung der Acetonkörper ist jedenfalls eine Störung der Oxydationsfähigkeit des Organismus, die totale Oxydation wird durch die Verbrennung der Kohlehydrate gewährleistet (Magnus - Levy).

Verhalten der Acetonkörper im Organismus (vgl. hierzu: „Physiologische Eigenschaften" der β-Oxybuttersäure und der Acetessigsäure): Die r- sowie l, β-Oxybuttersäure wird vom gesunden Organismus vollkommen verbrannt, auch vom Kaninchen, weniger vom Hund[8]); per os einverleibte i-Oxybuttersäure oder intravenös injiziertes oxybuttersaures Natrium wird auch vom Diabetiker vollkommen oxydiert[9]). Bei Kohlehydratkarenz oder im Hungerzustande wird die Säure sowohl vom Gesunden wie vom schweren Diabetiker unvollkommener verbrannt als vom gesunden vollernährten Menschen[10]). In allen schweren Diabetesfällen wird die Säure im Harn ausgeschieden[11]). Tritt bei Versuchen β-Oxybuttersäure im Harn auf, so sind Acetessigsäure und Aceton auch meist anwesend[12]), die aus ihr durch Oxydation im Organismus entstehen; in einzelnen Fällen ist nach Eingabe von Oxybuttersäure nur Acetessigsäure und Aceton im Harn nachgewiesen worden (Araki, Zeehuisen). Injiziert man einem Hunde am Ende einer kurzen Chloroformnarkose — nicht nach Äthernarkose — β-Oxybuttersäure, so erscheint im Harn Acetessigsäure, ebenso nach Phosphorvergiftung[13]). In manchen Fällen steigt nach Eingabe von β-Oxybuttersäure die Acetonkörperausscheidung an[14]). — Acetessigsäure wird vom gesunden Organismus etwas schwerer verbrannt als die β-Oxybuttersäure[15]); falls sie nicht richtig verbrannt werden kann (vom Diabetiker oder bei Kohlehydratkarenz), setzt die unphysiologische CO_2-Abspaltung unter Acetonbildung ein oder die Säure wird als solche ausgeschieden[16]) (Geelmuyden, Zeehuisen, Schwarz, Magnus - Levy). Abspaltung von Aceton aus acetessigsauren Salzen durch Organauszüge, Eiweißkörper, Amide[17]). Reduktion der Acetessigsäure zu β-Oxybuttersäure im Tierkörper[18]) oder durch überlebende Hundeleber[19]).

Die oxydative Kraft des gesunden sowohl wie des diabetischen Organismus für Aceton ist gering; subcutan oder per os einverleibtes Aceton wird zum größten Teil durch die Lungen,

---

[1]) Müller, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 61 [1901].
[2]) Maignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1124 [1905].
[3]) Embden u. Wirth, Biochem. Zeitschr. **27**, 2 [1910].
[4]) Dakin, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1451 [1910].
[5]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683 [1910].
[6]) Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 255 [1909].
[7]) Satta, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 375 [1905].
[8]) Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 185 [1898].
[9]) Zeehuisen, Geneeskundige Bladen **1899**, April, S. 107. — Sternberg, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **152**, 207 [1898].
[10]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903].
[11]) Magnus - Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 149 [1899]; Ergebnisse d. inn. Medizin u. Kinderheilkde. **1**, 367 [1908]. — Jorns, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **6**, 175 [1905].
[12]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 182 [1893].
[13]) Blum, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **1910**, 575.
[14]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 267 [1903].
[15]) Geelmuyden, Skand. Archiv f. Physiol. **11**, 97 [1901].
[16]) Neubauer, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **1910**, 566.
[17]) Pollak, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 232 [1907]. — Embden u. Michaud, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 332 [1908].
[18]) Dakin, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1451 [1910]. — Friedmann u. Maase, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1796 [1910].
[19]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683 [1910]. — Maase, Verhandl d. Kongresses f. inn. Medizin **1910**, 579.

weniger durch die Nieren ausgeschieden[1]). Nach Einnahme von mehr als 3 g Aceton findet es sich im menschlichen Harn[2]). Beim Diabetiker und beim normalen Kaninchen geht Aceton (nach subcutaner Injektion einer 20proz. Lösung) in die Cerebrospinalflüssigkeit[3]). Im Hungerzustande oder beim Diabetes (Phloridzin- oder Pankreasdiabetes) wird Aceton nicht weniger verbrannt als vorher (Schwarz).

Von den Acetonkörpern ist Aceton am wenigsten, β-Oxybuttersäure am stärksten toxisch (subcutan beim Meerschweinchen)[4]). Aceton übt auf den Organismus eine ähnliche, aber weniger toxische Wirkung aus wie Weingeist[5]). 4 g pro kg Hund injiziert erzeugen einen trunkenähnlichen Zustand, 8 g wirken toxisch[6]). Autointoxikation durch Aceton[7]). Bei einem Gehalt des Blutes von 5% Aceton tritt bei Hunden Narkose ein; das Aceton ist besonders an die Blutkörperchen gebunden und findet sich weniger in der Leber als im Gehirn, die Affinität des Zentralnervensystems zu den narkotischen Substanzen tritt bei der Acetonvergiftung deutlich hervor[8]). 0,5proz. Acetonlösungen wirken schwächend auf die Resistenz gegen Sauerstoffmangel (Versuche an Fundulus heteroclitis, peritoneal injiziert)[9]). Der Tod erfolgt nach Inhalation von Aceton durch Respirationslähmung (Hund, Kaninchen)[10]). In einer Atmosphäre von Aceton wird nach 3—4stündigem Aufenthalt bei Hunden, Katzen oder Kaninchen Glykosurie hervorgerufen[11]). Absorption des Acetons durch die Haut[12]). Aceton koaguliert das menschliche Blutserum und löst die Blutkörperchen auf[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Charakteristisch riechende Flüssigkeit, die in flüssiger Luft zu einer feinkrystallinisch weißen, festen Masse erstarrt. Siedep. 56,3°; 56,5°. Schmelzp. —94,9°. Molekulare Verbrennungswärme (bei konstantem Vol.) 426,3 Cal., (bei konstantem Druck) 426,9 Cal. Bildungswärme +63 Cal. (Flüssigkeit), +55,5 Cal. (Gas), +65,5 Cal. (gelöst). Molekularbrechungsvermögen 25,52. Absorptionsspektrum[14]). Dielektrizitätskonstante[15]). Dissoziierende Wirkung auf Elektrolyte[16]). Einwirkung der Elektrizität auf Aceton[17]). Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Aceton[18]). Photochemische Zersetzung in CO, C_2H_6, CH_4[19]). Aceton ist in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol, Äther löslich. Calciumchlorid scheidet es aus der wässerigen Lösung aus. Zerfällt, durch ein glühendes Rohr geleitet, in CO, CH_4, C_2H_4, H, C_2H_2 und Naphthalin, über glühenden Ätzkalk geleitet in Ameisensäure und Essigsäure; zu diesen Säuren wird es auch durch Chromsäure oder Permanganat oxydiert, letzteres oxydiert in alkalischer Lösung auch zu Oxalsäure[20]); HNO_3 oxydiert ebenfalls zu Säuren[21]); H_2O_2 (50%) oxydiert zu Tricycloacetonsuperoxyd. Verhalten

[1]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 172 [1898]. — Geelmuyden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 431 [1897]; Skand. Archiv f. Physiol. **11**, 97 [1901]. — Dagegen: Pollak, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 232 [1907].

[2]) Albertoni, Rivista di Chim. med. f. farm. **1**, 413 [1883].

[3]) Souques u. Agnaud, Bulletin et mém. Soc. méd. d'hôp. de Paris **1907**, Nr. 3, 97.

[4]) Desgrez u. Saggio, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **63**, 288 [1907].

[5]) Albertoni, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 218 [1884].

[6]) Albanese u. Barabini, Malys Jahresber. d. Tierchemie **22**, 80 [1892].

[7]) Palma, Prager med. Wochenschr. **31**, 272 [1906].

[8]) Archangelsky, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 347 [1901].

[9]) Packard, Amer. Journ. of Physiol. **21**, 310 [1908].

[10]) Tappeiner, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **34**, 450 [1884]

[11]) Ruschhaupt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 127 [1900].

[12]) Schwenkenbecher, Archiv f. anatom. Physiol., Physiol. Abt. **1904**, 121.

[13]) Simon, Arch. di Fisiol. **5**, 394 [1908].

[14]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].

[15]) Dewar u. Fleming, Chem. Centralbl. **1897**, II, 564. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308/313 [1897].

[16]) Carrara, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 207 [1897]. — Dutoit u. Aston, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 240 [1897].

[17]) Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 292 [1898]. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 674 [1898]. — Schönbock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].

[18]) Batik, Chem.-Ztg. **34**, 785 [1910].

[19]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 478, 1349 [1910].

[20]) v. Cochenhausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 451 [1898].

[21]) Hell u. Kitrosky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 984 [1891]. — Behrend u. Schmitz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 313 [1893]. — Apetz u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 939 [1894].

gegen Natrium[1]), gegen Natriumäthylat[2]); Einwirkung von Magnesiumamalgam auf Aceton[3]). Reduktion des Acetons[4]). Bei der Destillation mit Chlorkalk entsteht Chloroform, mit Brom + KOH Bromoform, mit Jod + KOH Jodoform; elektrolytische Darstellung von CHJ_3 aus Aceton[5]). Einwirkung von Jod auf Aceton[6]). Durch Erhitzen mit Zinkstaub entsteht CO, C_3H_6, C_2H_2, H. H_2S bildet bei Gegenwart konz. HCl aus Aceton Trithioaceton $(C_3H_6S)_3$ und Tetrathiopenton $C_{15}H_{28}S_4$. Wasserentziehende Mittel wirken leicht auf Aceton ein; Destillation mit konz. H_2SO_4 erzeugt hauptsächlich Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$. Kondensation mittels Chlorzink[7]). Durch Einwirkung von Natriumamid auf Aceton entsteht das Isophoron $(CH_3)_2\begin{matrix}CH_2 & -CO\\ CH_2-C(CH_3) & \end{matrix}CH$[8]). Aceton verbindet sich bei HCl-Gegenwart mit drei- und vierwertigen Alkoholen unter Wasseraustritt. Kondensation mit Formaldehyd: C_4H_5O[9]), mit Harnstoff[10]). Additionsprodukte[11]), mit Halogenen[12]), mit Halogenwasserstoffsäuren[13]). Verhalten von Eiweißkörpern[14]) und Eiweißlösungen[15]) zu Aceton.

Verbindungen des Acetons: $CH_3COCH_3 \cdot KOH$[16]). — $CaCl_2$-Verbindung[17]). — $2\,CH_3COCH_3 \cdot 3\,HgO$[18]). — $CH_3COCH_3 \cdot 3\,HgO \cdot (HgSO_4)_2$[19]). — $C_6H_{10}O \cdot PtCl_2$[20]). — $CH_3COCH_3 \cdot HFl$, Siedep. 55° und $CH_3COCH_3 \cdot 2HFl$, Siedep. 12—15°[21]). — $CH_3COCH_3(BHO)_2$; α-$H_3Fl_3 \cdot B_4O_4 \cdot CH_3COCH_3$, Siedep. 120—122°; β-$H_3Fl_3 \cdot B_4O_4 \cdot CH_3COCH_3$, Siedep. 90—92°, Schmelzp. 36°[22]). — Disulfitverbindungen: $CH_3COCH_3 + NH_4 \cdot HSO_3$. — $CH_3COCH_3 \cdot NaHSO_3$ und $CH_3COCH_3 \cdot KHSO_3$[22]). — $2\,CH_3COCH_3 + (HSO_3)_2Sr$, löslich in H_2O. — $2\,CH_3COCH_3 + (HSO_3)_2Ba + H_2O$, löslich in H_2O[23]).

Acetonchloroform $(CH_3)_2 : C \cdot (OH) \cdot CCl_3$. Aus Aceton und $CHCl_3$ bei Alkaligegenwart[24]). Campherartig riechende Krystalle vom Schmelzp. 97—98°, 91°. Siedep. 167°. Löslich in heißem Wasser. Bildet mit H_2O eine feste Lösung, deren Schmelzp. bis 75° sinkt, je nach dem Wassergehalt. Löslich in Alkohol oder Äther. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Acetonchloroform wirkt anästhesierend und antiseptisch.

Acetonglycerin $(CH_3)_2 : C \cdot O_3H_6C_3$. Aus Aceton und Glycerin[25]). Siedep. 82—83° bei 10 mm. Spez. Gewicht 1,064 bei 20°. Löslich in Alkohol, Äther, Wasser. Durch Säuren zurückspaltbar.

Acetonsuperoxyd $(CH_3)_2 : C\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}$. Aus Mesityloxydozonid durch Erwärmen. Schmelzp. 132°[26]).

[1]) Freer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 122, 131 [1894].
[2]) Kerp u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **299**, 194/211 [1898].
[3]) Conturier u. Meunier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 721 [1905].
[4]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1270 [1907].
[5]) Abbott, Journ. of Physical Chem. **7**, 84 [1903].
[6]) Dawson u. Leslie, Journ. Chem. Soc. **95**, 1860 [1909].
[7]) Raikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 905 [1897].
[8]) Freund u. Speyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2321 [1902].
[9]) Werner, Proc. Chem. Soc. **20**, 196 [1904].
[10]) Weinschenk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2185 [1901].
[11]) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2451 [1881].
[12]) Mc Intosh, Proc. Chem. Soc. **21**, 64, 120 [1905].
[13]) Archibald u. Mc Intosh, Proc. Chem. Soc. **20**, 139 [1904]; Journ. Chem. Soc. **85**, 919 [1904].
[14]) Weyl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 246 [1910].
[15]) Weyl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 508 [1910].
[16]) Vaubel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 599 [1891].
[17]) Hlasiwetz, Jahresber. d. Chemie **1850**, 394.
[18]) Reynolds, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 254. — Kutscherow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 20 [1884]. — Auld u. Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2677 [1905].
[19]) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1870 [1898]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **18**, 399 [1899].
[20]) Zeise, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 29 [1840].
[21]) Landolph, Bulletin de la Soc. chim. [2] **40**, 302 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1582 [1879].
[22]) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 238 [1855].
[23]) Fagard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 1068 [1895].
[24]) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2451 [1881]; **16**, 1585 [1883]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 364 [1888].
[25]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1169 [1895].
[26]) Harries u. Türk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1630 [1905].

Diacetonsuperoxyd $(CH_3)_2 : C \begin{matrix} O \cdot O \\ O \cdot O \end{matrix} C : (CH_3)_2$. Aus Aceton durch das „Carosche Reagens" in ätherischer Lösung[1]); aus Aceton durch 2proz. H_2O_2[2]). Prismen (aus Essigäther) vom Schmelzp. 132—133°. Schwer löslich in H_2O. Flüchtig mit H_2O oder Äther. Explosiv.

Triacetonsuperoxyd $(CH_3)_2 : C \begin{matrix} O \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \\ | \\ O \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \end{matrix}$. Aus Aceton durch 50proz. H_2O_2 bei HCl-Gegenwart[1]). Krystalle (aus Äther) vom Schmelzp. 97°. Unlöslich in H_2O, Säuren oder Alkali, löslich in Benzol. Sehr explosiv.

Blausäureaceton $(CH_3)_2 : C(OH) \cdot CN$. Aus Aceton und wasserfreier Blausäure. Siedep. 120°[3]).

Acetonchlorid $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. Aus Aceton und Phosphorpentachlorid[4]). Siedep. 69,7°. Spez. Gewicht 1,827 bei 16°.

Diacetonamin $CH_3 \cdot COCH_2 \cdot C \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} NH_2$. Aus Aceton und Ammoniak bei 100°[5]). Flüssigkeit. Salze und Anhydrid[6]).

Triacetonamin $CO \begin{matrix} CH_2 — C(CH_3)_2 \\ CH_2 — C(CH_3)_2 \end{matrix} HN$[7]). Schmelzp. 35°; 39,6° (H_2O-frei), 58° (+ H_2O). Löslich in H_2O oder Äther. Schwach alkalisch.

Substitutionsprodukte des Acetons: Monochloraceton $CH_3 \cdot COCH_2Cl$. Aus Aceton durch Chlor bei Gegenwart von Marmor[8]); durch Elektrolyse eines Gemenges von HCl und Aceton[9]). Siedep. 119°; 117—118°. Spez. Gewicht 1,162 bei 16°. Löslich in Alkohol oder Äther. Dichlor-[10]) und Polychloracetone[11]).

Monobromaceton $CH_3 \cdot COCH_2 \cdot Br$. Aus Aceton und Brom[12]). Siedep. 31,4° bei 8 mm. Der Dampf reizt heftig. Bromacetone[13]).

Monojodaceton $CH_3 \cdot COCH_2J$. Aus Aceton, Jod und Jodsäure[14]) oder aus Chloraceton[15]). Siedep. 58,4° bei 11 mm.

Nitroaceton $CH_3 \cdot COCH \begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix}$. Aus Jodaceton und $AgNO_2$ in ätherischer Lösung[16]). Schmelzp. 49°. Löslich in Alkohol, H_2O oder Benzol.

Aminoaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Durch Reduktion von Nitroaceton[16]) oder aus Chloraceton und Ammoniak[17]). Unbeständig.

Cyanaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$[18]). Siedep. 120—125°.

Rhodanaceton $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CNS$[19]). Siedet im Vakuum nicht unzersetzt.

Dithioaceton $(C_3H_6S)_2$. Aus Aceton und P_2S_3 im Rohr bei 120—130°[20]). Siedep. 183—185°.

[1]) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3632 [1899]; **33**, 858 [1900].
[2]) Pastureau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1591 [1905].
[3]) Urech, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 255 [1872].
[4]) Friedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 236 [1859]; **142**, 315 [1867].
[5]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 154 [1874]; **189**, 214 [1877].
[6]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 252 [1875]. — Antrick, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 381 [1885].
[7]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 305 [1875].
[8]) Fritzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 597 [1893]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **279**, 313 [1894]; D. R. P. 69 039; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 9.
[9]) Richard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 878 [1901].
[10]) v. Meyer u. Janny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1165 [1882]. — Posner u. Rohde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3233 [1909].
[11]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1331 [1875]. — Schlotterbeck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2559 [1909].
[12]) Sokolowsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **8**, 330 [1876]. — Brendler u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2683 [1898].
[13]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 247 [1904].
[14]) Clermont u. Chautard, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 614 [1885].
[15]) Scholl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1558 [1896].
[16]) Lucas, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 604, 3179 [1899].
[17]) Cloez, Annales de Chim. et de Phys. [6] **9**, 159 [1886].
[18]) Matthews u. Hodgkinson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2679 [1882]. — James, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 247 [1885].
[19]) Tschernias, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2623 [1892].
[20]) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 375 [1887].

Trithioaceton $(C_3H_6S)_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2 \cdot C \\ (CH_3)_2 \cdot C\end{matrix}\!\!\begin{matrix}S \\ S \\ S\end{matrix}\!\!\rangle C(CH_3)_2$. Aus Aceton und H_2S bei HCl-Gegenwart[1]). Nadeln vom Schmelzp. 24°. Siedep. 130° bei 13 mm.

Diäthylsulfondimethylmethan („Sulfonal") $\begin{matrix}C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5SO_2\end{matrix}\!\!\rangle C\!\!\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}$ [2]). Prismen vom Schmelzp. 125—126°. Siedep. 300°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol oder Äther. Nachweis[3]). Hypnoticum[4]). Über die physiologische Wirkung[5]). Einfluß auf die Verdauung[6]). Ausscheidung des Sulfonals aus dem Organismus[7]). Sulfonalvergiftungen[8]).

Acetoxim $(CH_3)_2 : C : N \cdot OH$. Entsteht durch Schütteln einer wässerigen Hydroxylaminlösung mit Aceton[9]). Prismen vom Schmelzp. 59—60°. Siedep. 134,8° bei 728 mm. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin. Es riecht nach Chloral. Nach Eingabe per os wird es vom Hunde durch die Lungen als Aceton ausgeschieden[10]).

Acetonsemicarbazon $(CH_3)_2 : C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Schmelzp. 187° [11]).

Acetonphenylhydrazon $(CH_3)_2 : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Schmelzp. 16 . Siedep. 165° bei 91 mm [12]).

Methyläthylketon, Butanon.

Mol.-Gewicht 72,08.

Zusammensetzung 66,59% C, 11,21% H, 22,20% O.

$$C_4H_8O.$$

$$\begin{matrix}CH_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_2H_5\end{matrix}$$

Vorkommen: Im Holzöl[13]); im rohen Holzgeist[14]).

Bildung: Aus den Wollwaschwässern durch Eindampfen mit Kalk, trockne Destillation der Kalksalze und Destillation des rohen Acetonöls; die Hauptfraktion von 70—90° besteht aus Butanon[15]). Bei der Destillation von rohem, essigsaurem Kalk[16]) oder eines Gemisches von essigsaurem und propionsaurem oder buttersaurem Kalk[17]); beim Überleiten eines Dampfgemisches von Essigsäure und Propionsäure über Tonerde bei höherer Temperatur[18]); aus Essigsäureanhydrid, Zinknatrium und Jodäthyl[19]); aus Acetylchlorid[20]) oder Propionylchlorid[21])

[1]) Fromm u. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1037 [1889]. — Baumann u. Camps, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 71 [1890].

[2]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2808 [1886]. — Fromm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 147 [1889].

[3]) Vitali, Bolletino chim. farmac **39**, 461, 497 [1900].

[4]) Kast, Berl. klin. Wochenschr. **1888**, Nr. 17.

[5]) Baumann, Therap. Monatshefte **1888**, Nov. — Hahn, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **125**, 182 [1891].

[6]) Cramer, Centralbl. f. klin. Medizin **10**, 56 [1889].

[7]) Jolles, Intern. klin. Rundschau **1891**, Nr. 49/50. — Morro, Deutsche med. Wochenschr. **1894**, Nr. 34. — Smith, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 1 [1893].

[8]) Hoppe-Seyler u. Ritter, Münch. med. Wochenschr. **1897**, Nr. 14/15.

[9]) v. Meyer u. Janny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1324 [1882].

[10]) Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 172 [1898].

[11]) Thiele u. Stange, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 32 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 19 [1894].

[12]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **236**, 126 [1886].

[13]) Fraps, Amer. Chem. Journ. **25**, 26 [1901].

[14]) Krämer u. Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1921 [1876].

[15]) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 561 [1899]. — Duchemin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 798 [1899].

[16]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 18 [1859].

[17]) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1581 [1883]. — Grimm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 258 [1871].

[18]) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 995 [1909].

[19]) Saytzew, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 104.

[20]) Freund, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 3 [1861].

[21]) Popow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 289 [1868].

durch Zinkalkyl; aus Acetamid durch Organomagnesiumverbindung[1]); durch Oxydation von sekundärem Butylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$[2]); aus β-Butylenglykol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ durch 10proz. H_2SO_4[3]).

Darstellung: Aus Methylacetessigester $CH_3CO \cdot CH(CH_3)CO_2C_2H_5$ durch Kochen mit 20proz. Schwefelsäure[4]). Technische Darstellung[5]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Einnahme wird Butanon zum geringen Teil durch die Lunge ausgeschieden[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 78,6°; 80,6°. Schmelzp. —85,9°. Spez. Gewicht 0,82961 bei 0°; 0,8045 bei 20°. Molekulares Brechungsvermögen 33,06. Spez. Wärme, Verdampfungswärme[7]). Verbrennungswärme[8]). Dielektrizitätskonstante[9]). Wirkung auf Elektrolyte[10]). Löslichkeit in Wasser[11]). Durch Lichtwirkung auf Butanon entstehen Äthan und Essigsäure[12]). CrO_3 oxydiert zu Essigsäure; HNO_3 ebenfalls, daneben entstehen Diacetyl, Ammoniak und Dinitroäthan. Einwirkung von Natrium liefert $C_8H_{14}O$, $C_{19}H_{24}O$ und Pinakon $C_8H_{16}(OH)_2$. Elektrolytische Reduktion[13]). Phosphorpentachlorid bildet $C_2H_5C \cdot Cl_2CH_3$. Einwirkung von Calciumcarbid auf Butanon[14]). Kondensationsprodukte des Butanons[15]); Kondensation mit Oxalester[16]), mit Benzaldehyd[17]), mit Pyrogallol[18]), mit Opiansäure[19]). Einwirkung von H_2S auf Butanon[20]). Addiert leicht HCN[21]). $CH_3CO \cdot C_2H_5 + NaHSO_3 - 2\,H_2O$, Prismen. Einwirkung von Mercuriacetat auf Butanon[22]).

Methyläthylketonsuperoxyd $(C_4H_8O_2)_2$. Farbloses Öl, welches über 100° explodiert. Wird dargestellt aus dem Keton durch „Carosche Säure" SO_5H_2[23]).

Chlorbutanone C_4H_7ClO. Entstehen beim Einleiten von Chlor bei Sonnenlicht in Methyläthylketon[24]) oder durch Chlorieren der Säure bei Gegenwart von Marmor[25]), und zwar entstehen ein primäres und ein sekundäres Produkt. 1. $CH_2ClCOC_2H_5$, Siedep. 124—125°; 59—60° bei 30 mm. Liefert durch Oxydation Monochloressigsäure. 2. $CH_3COCH \cdot ClCH_3$ (Hauptprodukt), Siedep. 114—115°. Liefert durch Oxydation α-Chlorpropionsäure. Es sind stechend riechende, am Lichte leicht veränderliche, die Schleimhäute stark reizende Verbindungen. Unlöslich in Wasser. Ein drittes Chlorbutanon $CH_3COCH_2 \cdot CH_2Cl$ vom Siedep. 53° bei 15 mm wird dargestellt aus β-Chlorpropionylchlorid und Organozinkverbindungen[26]).

Brombutanone C_4H_7BrO. Entstehen wie die Chlorverbindungen[27]). 1. $CH_2BrCOC_2H_5$. Siedep. 145—146°. 2. $CH_3COCHBr \cdot CH_3$, Siedep. 133—134°.

---

1) Béis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 575 [1903].
2) Kanonnikow u. Saytzew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 377 [1875].
3) Kadiera, Monatshefte f. Chemie **25**, 332 [1904].
4) Böcking, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 17 [1880].
5) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 351 [1898].
6) Cushny, Journ. of Physiol. **40**, 17 [1910].
7) Longuinine, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 47 [1896], Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
8) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898].
9) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
10) Dutoit u. Aston, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 240 [1897].
11) Rothmund, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 458 [1898].
12) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2415 [1907].
13) Elbs u. Brand, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 783 [1902].
14) Bodroux u. Taboury, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 829 [1908].
15) Guareschi, Chem. Centralbl. **1901**, I, 578. — Stobbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 105 [1902].
16) Sielisch u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1328 [1906].
17) Harries u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 966 [1902].
18) Fabinyi u. Szeky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3527 [1905].
19) Luksch, Monatshefte f. Chemie **25**, 1051 [1904].
20) Leteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1465 [1903].
21) Servais, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1900**, 695.
22) Sand u. Genssler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3699 [1903].
23) Pastureau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 90 [1907].
24) Henry, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1900**, 57. — van Reymenant, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1900**, 724. — Kolshorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2474 [1904].
25) Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 312 [1905]. — Vladesco, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 408, 807, 830 [1891].
26) Blaise u. Maire, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 265 [1908].
27) van Reymenant, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1900**, 724.

Aminobutanon $CH_3CO \cdot CH \cdot (NH_2) \cdot CH_3$. Aus Chlorbutanon[1]) oder Isonitrosobutanon[2]). Sehr unbeständig, bildet Salze.

Diäthylsulfonmethyläthylmethan („Trional") $\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ [3]). Tafeln vom Schmelzp. 76°. Schwer löslich in H_2O. Hypnoticum[4]). Geht nicht in den Harn über[5]).

Methyläthylketoxim $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C_2H_5$. Aus dem Keton und wässeriger Hydroxylaminlösung[6]). Siedep. 152—153°. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Isonitrosomethyläthylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH)CH_3$. Aus dem Keton, Amylnitrit und HCl[7]). Prismen vom Schmelzp. 74°. Siedep. 185—186°. Löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, weniger in H_2O.

Semicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NHCONH_2) \cdot C_2H_5$. Nadeln vom Schmelzp. 135—136°[8]).

Nitrophenylhydrazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$. Nadeln vom Schmelzp. 119,5—120°[9]); 128 bis 129°[10]).

Methylpropylketon, Pentanon.

Mol.-Gewicht 86,10.

Zusammensetzung: 69,69% C, 11,73% H, 18,58% O.

$C_5H_{10}O$.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix}$$

Vorkommen: Im Holzöl[11]); im rohen Holzgeist[12]).

Bildung: Durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und buttersaurem Kalk[13]); durch Überleiten der Dämpfe von Essigsäure und Buttersäure über Tonerde bei höherer Temperatur[14]); durch Oxydation von Methylpropylcarbinol[15]), von β-Propyltertiärhexylhydroxylamin[16]); aus Butyrylchlorid C_3H_7COCl und Zinkalkyl[17]); beim Erhitzen von Isopropylacetylen $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C \equiv CH$ auf 150° bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Cadmiumchlorid[18]); aus α-Propylacrylsäure $C_3H_7C(:CH_2)CO_2H$ durch konz. H_2SO_4[19]); aus Propionamid $CH_3CH_2CONH_2$ durch Organomagnesiumverbindung[20]); beim Erwärmen von

[1]) Vladesco, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 818 [1891].

[2]) Künne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2036 [1895].

[3]) Fromm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 150 [1889]. — Baeyer & Co., D. R. P. 49 073; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **2**, 521.

[4]) Böttiger, Berl. klin. Wochenschr. **1892**, Nr. 42. — v. Mering, Therap. Monatshefte **10**, 421 [1896].

[5]) Morro, Deutsche med. Wochenschr. **1894**, Nr. 34.

[6]) Janny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2779 [1882]. — Kadiera, Monatshefte f. Chemie **25**, 332 [1904].

[7]) Kalischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1518 [1895]. — Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 693 [1905].

[8]) Dilthey, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2115 [1901].

[9]) Bülow u. Deiglmayr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1791 [1904].

[10]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 235 [1908].

[11]) Fraps, Amer. Chem. Journ. **25**, 26 [1901]. — Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 885 [1899].

[12]) Vladesco, Bulletin de la Soc. chim. [3] **3**, 511 [1890].

[13]) Friedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 124 [1858]. — Grimm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 251 [1871].

[14]) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 995 [1909].

[15]) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 133 [1868]. — Wagner u. Saytzew, Annalen d. Chemie u. u. Pharmazie **179**, 322 [1875].

[16]) Bevad, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 455 [1900].

[17]) Butlerow, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 614.

[18]) Kutscherow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2759 [1909].

[19]) Blaise u. Luttringer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 816 [1905].

[20]) Béis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 575 [1903].

Valerylen C_5H_8 mit H_2O und $HgBr_2$ [1]); beim Erwärmen von Äthylacetylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCH_3$ mit KOH [2]); aus Furfurolalkohol $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot OH$ [3]).

Darstellung: Aus Äthylacetessigsäureäthylester $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$ [4]).

Physiologische Eigenschaften: Methylpropylketon ist ein Krampfgift [5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit vom Siedep. 102°. Spez. Gewicht 0,81236 bei 15°. Verbrennungswärme [6]); Ausdehnung [7]); Dielektrizitätskonstante [8]). Wirkung auf Elektrolyte [9]). In H_2O wenig löslich. Durch Oxydation entstehen Essigsäure und Propionsäure. Durch Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung entsteht eine durch Wasser zersetzliche Verbindung: $C_3H_7C(ONa) : CH_2$ [10]). PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$. Kondensation des Pentanons mit Brenzcatechin [11]), mit Cuminol [12]), mit Benzaldehyd [13]). Einwirkung von Ammoniak [14]). Derivate [15]). $C_5H_{10}O \cdot NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$.

Chlorpentanone C_5H_9ClO. 1. $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot Cl \cdot CH_3$ aus Propylen und einem Gemisch von Acetylchlorid mit wenig Chlorzink [16]). Öl vom Siedep. 159—160°. 2. $CH_3CO \cdot CHClC_2H_5$ durch Chlorieren von Pentanon [17]) oder aus Chloräthylacetessigester [18]).

Brompentanon $CH_3COCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Aus n-Acetylpropylalkohol [19]) oder Acetyltrimethylen [20]) durch HBr. Siedep. 105—106° bei 60 mm. Löslich in Äther.

Jodpentanon $CH_3COCH_2CH_2CH_2J$. Aus n-Acetylpropylalkohol durch HJ [21]). Siedep. 109—110° bei 25 mm.

Methylpropylketoxim $CH_3C(:NOH) \cdot C_3H_7$. Öl vom Siedep. 168° [22]).

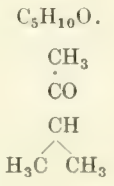
Isonitrosomethylpropylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ [23]). Schmelzp. 53—55°; Siedep. 183—187°.

Methylisopropylketon, Methylbutanon.

Mol.-Gewicht 86,10.

Zusammensetzung: 69,69% C, 11,73% H, 18,58% O.

$C_5H_{10}O$.



[1]) Kutscherow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1542 [1881].

[2]) Combes, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 248 [1887].

[3]) Padoa u. Ponti, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 610 [1906].

[4]) Michael u. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3176 [1909]. — Clarke, Amer. Chem. Journ. **39**, 87 [1908]. — Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 216 [1866].

[5]) Jakobj, Nachr. K. Ges. Wissensch. Göttingen **1902**, 313.

[6]) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898].

[7]) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 284 [1893].

[8]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].

[9]) Dutoit u. Aston, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 240 [1897].

[10]) Freer u. Lachmann, Amer. Chem. Journ. **19**, 879 [1897].

[11]) Fabinyi u. Széky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2307 [1905].

[12]) Warunis u. Lekos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 654 [1910].

[13]) Vorländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2267 [1897].

[14]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3298 [1909].

[15]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 109 [1903].

[16]) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **26**, 15 [1894].

[17]) Vladesco, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 832 [1891].

[18]) Conrad, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 241 [1877].

[19]) Lipp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1206 [1889].

[20]) Colmann u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 357 [1889].

[21]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 192 [1897].

[22]) Kursanoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 269 [1898]. — Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2581 [1887].

[23]) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 323 [1878]. — Kalischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1515 [1895].

Vorkommen: Im Acetonöl aus holzessigsaurem Kalk[1]).

Bildung: Durch Destillation eines Gemisches von essigsaurem und isobuttersaurem Kalk[2]); beim Überleiten eines Dampfgemisches von Essigsäure und Isobuttersäure über Tonerde bei höherer Temperatur[2]); aus Dimethylacetessigsäureäthylester $CH_3CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$ durch verdünnte Schwefelsäure[3]); aus Isopropylacrylsäure $(CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H) : CH_2$ durch konz. H_2SO_4 [4]); aus Isopropylpropiolsäure $(CH_3)_2CH \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ durch alkoholisches Kali[5]); aus Isobutyrylchlorid $(CH_3)_2 \cdot CHCOCl$ und Zinkmethyl[6]); aus Nitrocapronsäuren durch Reduktion[7]); aus Trimethyläthylenbromid $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ und H_2O [8]); aus Trimethyläthylen $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_3$ und $HClO$ [9]); aus Trimethyläthylenoxyd[10]) $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH \cdot CH_3$; aus dem Monochlorhydrin des Trimethylens bei 140° [11]);

$$\text{O}$$

aus Amylenglykol $(CH_3)_2C \cdot (OH)CH \cdot (CH_3) \cdot OH$ [12]); aus Methylenisopropenylcarbinol $CH_2 : C \cdot CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ [13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 92,4 ; 93,5 ; 95 ; 96°. Spez. Gewicht 0,822 bei 0°; 0,815 bei 15°. Verbrennungswärme[14]); spez. Wärme[15]). Oxydation liefert CH_3COOH und CO_2. Verbindet sich mit Natriumbisulfit[16]).

Trichlormethylbutanon $CCl_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ [17]). Schmelzp. 5°. Siedep. 164,5—165°. Alkali spaltet in Isobuttersäure und Chloroform.

Oxim $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH(CH_3)_2$. Aus dem Keton und Hydroxylamin[18]). Siedep. 157 bis 158°.

p-Nitrophenylhydrazon $C_{11}H_{15}O_2N_3$. Nadeln vom Schmelzp. 108—109° [19]).

Methyl-n-amylketon, 2-Heptanon.

Mol.-Gewicht 114,14.

Zusammensetzung: 73,59% C, 12,40% H, 14,01% O.

$$C_7H_{14}O.$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_3 \end{array}$$

[1]) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 885 [1899].
[2]) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 995 [1909].
[3]) Schryver, Journ. Chem. Soc. **63**, 1336 [1893].
[4]) Blaise u. Luttringer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 816 [1905].
[5]) Moureu u. Delange, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 672 [1903].
[6]) Béhal, Annales de Chim. et de Phys. [6] **15**, 284 [1888].
[7]) Kachler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 162 [1878].
[8]) Eltekow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 215 [1878]. — Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 360 [1879]. — Nägeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2983 [1883].
[9]) Krassuski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **33**, 1 [1901].
[10]) Ipatiew u. Leontowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2016 [1903].
[11]) Krassuski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 287 [1901].
[12]) Bauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 91 [1860]. — Eltekow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 358 [1882]. — Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 240 [1877].
[13]) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 300 [1885].
[14]) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898].
[15]) Louguinine, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 47 [1896].
[16]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 19 [1859].
[17]) Jocicz, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **29**, 109 [1897].
[18]) Nägeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2984 [1883].
[19]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 235 [1908].

Vorkommen: Im Nelkenöl (Eugenia caryophyllata)[1]; im Ceylon-Zimtöl (Cinnamonum ceylanicum)[2].

Bildung: Durch Oxydation aus Methyl-n-amylcarbinol $CH_3(CH_2)_4 \cdot CH(OH)CH_3$ [3]; aus Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ durch H_2O_2 [4]; aus Caproylessigsäure $CH_3(CH_2)_4 \cdot COCH_2CO_2H$ bei 60° [5]; aus 1-Heptin $C_5H_{11}C{\equiv}CH$ oder 2-Heptin durch Säuren[6]) oder H_2O bei höherer Temperatur[7]); aus Acetylönanthyliden $CH_3(CH_2)_4C{=}C \cdot COCH_3$ durch 10proz. KOH [8]); aus 2-Nitroheptan durch Reduktion[9]).

Darstellung: Aus dem Nelkenöl durch Behandeln der bei 150—160° siedenden Fraktion mit Bisulfit, Zersetzung der Bisulfitverbindung und Zerstörung des vorhandenen Furfurols mit kalter Kaliumpermanganatlösung[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit von intensivem Fruchtgeruch. Siedep. 151—152°. Spez. Gewicht 0,8366 bei 0°. Durch Oxydation mittels Chromsäure entsteht n-Valeriansäure, daneben etwas Capronsäure und Essigsäure. Reduktion führt zum sekundären n-2-Heptylalkohol.

$C_7H_{14}O \cdot NaHSO_3$. Tafeln aus Alkohol.

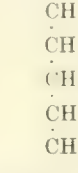
Semicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NHCONH_2) \cdot C_5H_{11}$. Schmelzp. 122—123°.

Äthyl-n-amylketon, 3-Octanon.

Mol.-Gewicht 128,16.

Zusammensetzung: 74,91% C, 12,61% H, 12,48% O.

$C_8H_{16}O$.



Vorkommen: Im französischen Lavendelöl (Lavendula vera D. C.)[11].

Bildung: Aus Capronylchlorid $CH_3(CH_2)_4COCl$ und Zinkäthyl[12]; aus 2-Oktin $C_5H_{11}C{\equiv}C \cdot CH_3$ durch Einwirkung von Schwefelsäure[13]) oder bei dreistündigem Erhitzen mit Wasser auf 350°[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit von intensiv fruchtätherartigem Geruch. Siedep. 169,5—170° bei 738 mm; 169,5—170° bei 754 mm; 164—166°; 159—166°. Spez. Gew. 0,8254 bei 15°; 0,8445 bei 15°; 0,8502 bei 0°. $n_D^{20} = 1{,}41536$.

Durch Oxydation mittels Chromsäure entsteht n-Capronsäure $CH_3(CH_2)_4 \cdot COOH$ (Siedep. 203—206°). Oxydation mittels HNO_3 [15]). Reagiert nicht mit Bisulfit.

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1897**, I, 50.
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 65.
[3]) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 279 [1872].
[4]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 221 [1908].
[5]) Moureu u. Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1121 [1901].
[6]) Béhal u. Desgrez, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, II, 504 [1892]. — Béhal, Annales de Chim. et de Phys. [6] **15**, 270 [1888].
[7]) Desgrez, Annales de Chim. et de Phys. [7] **3**, 228 [1894].
[8]) Moureu u. Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 800 [1900].
[9]) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 487 [1893].
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1897**, I, 50.
[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 42; II, 43.
[12]) Ponzio u. Gaspari, Gazzetta chimica ital. **28**, II, 273 [1898].
[13]) Béhal, Bulletin de la Soc. chim. **50**, 359 [1888].
[14]) Desgrez, Annales de Chim. et de Phys. [7] **3**, 239 [1894].
[15]) Fileti u. Ponzio, Gazzetta chimica ital. **28**, II, 265 [1898].

Oxim $C_2H_5C(:N \cdot OH) \cdot C_5H_{11}$. Siedep. 91° bei 5 mm. Bei —18° noch nicht erstarrt.
Semicarbazon $C_2H_5C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_5H_{11}$. Schmelzp. 117—117,5 ; 116—117°. Durch 10proz. Schwefelsäure beim Erwärmen spaltbar.

Methyl-n-heptylketon, 2-Nonanon.

Mol.-Gewicht 142,18.
Zusammensetzung: 75,96% C, 12,78% H, 11,26% O.

$$C_9H_{18}O.$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ (CH_2)_4 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_3 \end{array}$$

Vorkommen: Im Nelkenöl (Eugenia caryophyllata)[1]); im Rautenöl[2]), im algerischen in größerer Menge; im Cocosnußöl[3]).

Bildung: Durch Oxydation von Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ in ammoniakalischer Lösung mittels H_2O_2[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl von angenehm rautenartigem Geruch. Siedep. 193—194° bei 740 mm; 194,5—195,5° bei 763 mm; 191—192° bei 761 mm[5]); 85—90° bei 7 mm; 80—82° bei 15 mm. Erstarrungsp. —19°; —15°. Schmelzp. —17°. Spez. Gewicht 0,83178 bei 20°; 0,821 bei 20°. Oxydation mittels alkalischer Bromlösung führt in n-Caprylsäure $CH_3(CH_2)_6COOH$ über; durch Reduktion mittels Natrium entsteht der Alkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_7H_{15}$ (Siedep. 90—91° bei 12 mm), Methylheptylcarbinol. Reinigung und Trennung des Ketons vom Methyl-n-nonylketon erfolgt über die Bisulfitverbindung.
Oxim $CH_3C(:N \cdot OH) \cdot C_7H_{15}$. Öl vom Erstarrungsp. —35°.
Semicarbazon $CH_3C(:N \cdot NHCO \cdot NH_2) \cdot C_7H_{15}$. Nadeln vom Schmelzp. 118—119°; 119—120°. Unlöslich in Wasser.

Methyl-n-nonylketon, 2-Undekanon.

Mol.-Gewicht 170,22.
Zusammensetzung: 77,55% C, 13,05% H, 9,40% O.

$$C_{11}H_{22}O.$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ (CH_2)_6 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_3 \end{array}$$

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I. 52.
[2]) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **11**, 3 [1901]. — Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2144 [1902]. — v. Soden u. Henle, Pharmaz. Ztg. **46**, 277, 1026 [1901]. — Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1585 [1902]. — Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902].
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1910**, II, 58. — Haller u. Lassieur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1013 [1910].
[4]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 221 [1908].
[5]) Gysegem, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1906**, 692.

Vorkommen: Im Öl der Gartenraute (Ruta graveolus) (90%)[1]; im ätherischen Cocosnußöl[2]; in den Blättern von Citrus Limetta[3].

Bildung: Durch Destillation eines Gemisches von essigsaurem und caprinsaurem Kalk[4]; aus Nonylpropiolsäure $CH_3(CH_2)_8 \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ durch alkoholisches Kali[5]; aus Laurinsäure $C_{12}H_{21}O_2$ durch H_2O_2[6]; aus Octylacetessigsäureäthylester durch alkoholisches Kali[7].

Darstellung: Die Abscheidung des Ketons aus dem Rohöl geschieht durch Ausschütteln mit Bisulfit, Zersetzung der Bisulfitdoppelverbindung durch Alkali und Destillation[8].

Physiologische Eigenschaften: Die Dämpfe wirken auf grüne Pflanzen unter Schwärzung und Blausäureentwicklung[9].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl von angenehm rautenartigem Geruch. Bei 8—10° erstarrt das Öl und schmilzt dann bei 15°; 13,5°. Siedep. 98—100° bei 7 mm; 118° bei 18 mm; 122—123° bei 24 mm. 232° bei gewöhnlichem Druck. Spez. Gewicht 0,8262 bei 20°; 0,8295 bei 15°. Chromsäure oxydiert zu Essigsäure und Pelargonsäure. Oxydation durch HNO_3[10]. Durch Reduktion mittels Natrium entsteht Methylnonylcarbinol[11]. Kondensationen mit Aldehyden[12]. Derivate[13]: $C_{11}H_{22}O + NH_4H \cdot SO_3 + H_2O$. — $CH_3 \cdot C \cdot (OH) \cdot (NaSO_3) \cdot (CH_2)_8CH_3$, Schmelzp. 100°.

Oxim $CH_3C(:N \cdot OH) \cdot C_9H_{19}$. Aus dem Keton und Hydroxylamin[14]. Farblose Prismen vom Schmelzp. 45°; 46—47°.

Semicarbazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NHCO \cdot NH_2)C_9H_{19}$. Blätter vom Schmelzp. 123—124° (Thoms).

Phenylhydrazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot C_9H_{19}$. Spez. Gewicht 0,94475 bei 0° [15].

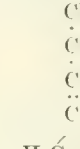
p-Nitrophenylhydrazon $C_{17}H_{27}O_2N_3$. Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 90—91° [16].

Methylheptenon.

Mol.-Gewicht 114,14.

Zusammensetzung: 73,60% C, 12,40% H, 14,00% O.

$C_8H_{14}O$.



[1]) Williams, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 374 [1858]. — Hallwachs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 109 [1860]. — Harbordt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 293 [1862]. — Carette, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1225 [1900]; **134**, 477 [1902]. — Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2144 [1902]. — Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902]. — Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **11**, 3 [1901].

[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1910**, II. 58. — Haller u. Lassieur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1013 [1910].

[3]) Watts, Journ. Chem. Soc. **1**, 316 [1886].

[4]) v. Gorup-Besanez u. Grimm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 275 [1871].

[5]) Moureu u. Delange, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 672 [1903].

[6]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 221 [1908].

[7]) Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 4 [1880].

[8]) Scholtz u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1861 [1910].

[9]) Mirande, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **151**, 481 [1910].

[10]) Fileti u. Ponzio, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 291 [1894].

[11]) Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902]. — Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2144 [1902]. — Giesecke, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 428.

[12]) Scholtz u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1861 [1910]. — Carette, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1219 [1900]. — Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **11**, 15 [1901].

[13]) Carette, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1225 [1900]; **134**, 477 [1902].

[14]) Spiegler, Monatshefte f. Chemie **5**, 242 [1884].

[15]) Grimaldi, Gazzetta chimica ital. **20**, 96 [1890].

[16]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 235 [1908].

Vorkommen: Im Linaloöl (Bursera)[1]; im Lemongrasöl (Andropogon citratus)[2]; im Palmarosaöl (Andropogon Schoenanthus)[3]; im Citronenöl (Rutaceae)[4]; im Öl der Lauracee Ocotea caudata, Mez-, Sicariaöl; im Citronellöl (Andropogon nardus) und im Öl von Barosma pulchellum.

Bildung: Bei der trocknen Destillation des Cineolsäureanhydrids[5]; beim Verseifen des Geraniumsäurenitrils, wie bei der Oxydation von Geraniol $C_{10}H_{18}O$, Geranial (Citral) $C_{10}H_{16}O$ oder Methylheptenol $C_8H_{16}O$ mittels Chromsäure und H_2SO_4[6]; aus Citral durch Spaltung mittels Alkali[7]; synthetisch dargestellt aus Amylenbromid und Acetylaceton[8]; aus dem Jodid des Acetopropylalkohols, Aceton und Zinkstaub[9]; aus Dimethylallylacetessigester $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ durch Erhitzen mit Baryt[10].

Darstellung: Aus Citral durch 12stündiges Kochen mit Pottaschelösung, darauffolgender Wasserdampfdestillation und Fraktionieren im Vakuum[11]. Trennung von Citral und Citronellal durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln mit konz. Lösungen von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat[12].

Nachweis: Zum Nachweis dient die Trennung von Citral und Citronellal, welche durch Ausschütteln entfernt werden[12]. Durch Behandeln mit Brom bei Gegenwart von NaOH wird es in die Verbindung $C_8H_{12}Br_3O \cdot OH$ vom Schmelzp. 98—99° übergeführt[13]. Nachweis durch Darstellung des Semicarbazons vom Schmelzp. 136—138° (aus Alkohol)[14]. Methylheptenon färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan purpurrot; bei Gegenwart von HCl gibt es mit Aldehyden Farbenreaktionen, so mit Furfurol oder Anisaldehyd eine rote, mit Salicylaldehyd eine blaurote Färbung[15].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zur Konstitution[16]. Farbloses, leicht bewegliches Öl von amylacetatartigem Geruch. Siedep. 173—174°; 84° bei 56 mm; 51° bei 4 mm. Spez. Gewicht 0,8656 bei 15°; 0,8530 bei 20°. $n_D^{20} = 1{,}4380$; 1,4400. Optisch inaktiv. Durch Oxydation mittels Permanganat entstehen Aceton und Lävulinsäure[17], mittels Ozon Aceton und Lävulinaldehyd[18]. Ozonid $C_8H_{14}O_4$[19]. Durch Reduktion mittels Natrium in alkoholischer Lösung entsteht Methylheptenol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C : CH \cdot CH_2CH_2 \cdot CH(OH)$[20]. Durch Brom + NaOH entsteht $CHBr_3$ bzw. CBr_4; verbindet sich direkt mit HBr oder HCl. Einwirkung von PCl_5[21]. Bildet mit Bisulfit krystallinische Doppelverbindungen.

Acetylmethylheptenon $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C : CH \cdot (CH_2)_2CO \cdot CH_2(OCCH_3)$. Siedep. 114—115° bei 15 mm[22].

Oxim $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C : CH \cdot (CH_2)_2C(: N \cdot OH)$. Siedep. 108—110° bei 15 mm[14].

Semicarbazon $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C : CH(CH_2)_2 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CONH_2)$. Schmelzp. 136—138°[14].

---

[1]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 168 [1895].
[2]) Bertram u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 834 [1899].
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1905**, I, 39.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, II, 35.
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 323 [1890].
[6]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2722 [1893]; **28**, 2126 [1895].
[7]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 175 [1897].
[8]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1422 [1896].
[9]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 191 [1897].
[10]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 594 [1901].
[11]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 176 [1897].
[12]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 823 [1899].
[13]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2723 [1893].
[14]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2124 [1895].
[15]) E. u. H. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1218, Anm. 2 [1899].
[16]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1179 [1902].
[17]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2128 [1895].
[18]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1933 [1903].
[19]) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **374**, 288 [1910].
[20]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 171 [1893].
[21]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 118 351 [1899].
[22]) Barbier u. Léser, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 748 [1897].

Diacetyl.

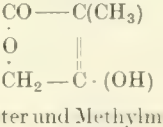
Mol.-Gewicht 86,06.

Zusammensetzung: 55,78% C, 7,04% H, 37,18% O.

$C_4H_6O_2$.

Vorkommen: In ätherischen Ölen oder deren Kohobationswässern, meist neben Methylalkohol und Furfurol; so im Nelkenöl (Eugenia caryophyllata Thunb.)[1]; im Kümmelöl (Carum carvi L.)[1]; im Sadebaumöl (Juniperus Sabina L.)[2]; in den Kohobationswässern des Cypressenöles (Cypressus sempervirens L.)[3], des Vetiveröles (Androgon muricatus Rez.)[4], des westindischen Sandelholzöles (Amyris balsamifera L.)[5], des Bayöles (Pimenta spec.)[6].

Bildung: Aus Isonitrosomethylaceton $CH_3CO \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4[7]; durch Destillation der Ketipinsäure $\begin{matrix} CO-CH_2-COOH \\ | \\ CO-CH_2-COOH \end{matrix}$ für sich oder mit verdünnter H_2SO_4[8]; aus Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ durch Elektrolyse[9]; aus Methyläthylketon $CH_3CO \cdot C_2H_5$ durch HNO_3 (1,38) in der Wärme[10]; durch Oxydation der Tetrinsäure



mittels Kaliumbichromat[11]; aus Oxalester und Methylmagnesiumbromid[12]; durch magnesiumorganische Synthese aus Vinylidenoxanilid $\begin{matrix} CO \cdot N(C_6H_5) \\ | \\ CO \cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C : CH_2$[13]; aus Acetaldehyd über das Osazon[14].

Darstellung: Aus Methylacetessigester $CH_3COCH(CH_3)CO_2C_2H_5$;[15]; aus Methyläthylketon über Isonitroäthylmethylketon[16].

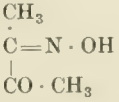
Physiologische Eigenschaften: Das Diacetylperoxyd besitzt starke keimtötende Wirkung[17].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Diacetyl ist eine chinonartig riechende, gelbgrüne Flüssigkeit; die Dämpfe besitzen die Farbe des Chlors. Siedep. 87,5—88°. Spez. Gewicht 0,9734 bei 22°. Verbrennungswärme 503,7 Cal. Brechungsvermögen[18]. Thermochemisches[19]. In 4 T. H_2O von 15° löslich. Gegen Säuren beständig; verdünntes Alkali führt in p-Xylochinon $C_8H_8O_2$ über; Zinkstaub reduziert zu Alkoholen. Durch Schütteln mit

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1899**, II, 32.
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1900**, II, 59; **1903**, I, 71.
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 23.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1900**, I, 46.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 72.
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1901**, I, 12.
[7]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3213 [1887].
[8]) Fittig, Daimler u. Keller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 200 [1888].
[9]) Hofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 650 [1900].
[10]) Fileti u. Ponzio, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 238 [1895].
[11]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 27 [1895].
[12]) Gattermann u. Maffezzoli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4152 [1903].
[13]) Tschugajew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 186 [1907].
[14]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2124 [1898].
[15]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3954 [1891].
[16]) Diels u. Jost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3290 [1902]. — Diels u. Stephan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4336 [1907].
[17]) Freer u. Novy, Amer. Chem. Journ. **27**, 161 [1902].
[18]) Nasini u. Anderlini, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 161 [1894]. — Brühl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 140 [1894].
[19]) Landrieu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 580 [1906].

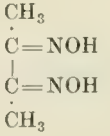
HCl polymerisiert sich Diacetyl zu $(CH_3COCOCH_3)_3$ (vom Schmelzp. 105°; Siedep. 280°), das bei langsamem Erhitzen wieder zerfällt[1]). Verbindet sich mit $NaHSO_3$, mit 2 Mol. HCN, mit Ammoniak, mit Anilin. Kondensationen[2]).

Oxim



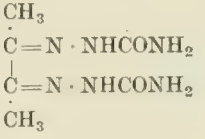
Siedep. 83° bei 8 mm[3]).

Dioxim



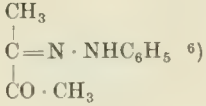
Schmelzp. 234°[4]).

Bisemicarbazon

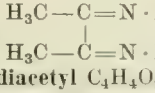


Schmelzp. 278—279°[5]).

Phenylhydrazon



Schmelzp. 133—134°; 135°.

Osazon  [7]). Schmelzp. 243°.

Dichlordiacetyl $C_4H_4O_2Cl_2$. Durch Chlorierung des Diacetyls in Chloroform[11]). Schuppen vom Schmelzp. 124,5°.

Dibromdiacetyl [8] [9]). Blättchen (aus Ligroin) vom Schmelzp. 116–117°.

s-Tetrachlordiacetyl [10]). Siedep. 204—206° bei 713 mm.

s-Tetrabromdiacetyl [11]). Tafeln (aus CS_2) vom Schmelzp. 95—96°.

[1]) Diels u. Jost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3290 [1902]; **36**, 954 [1903].

[2]) Diels u. Stern, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1622 [1907]. — Posner u. Fackelmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3973 [1901].

[3]) Locquin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 1164 [1904].

[4]) Biltz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **48**, 164 [1909].

[5]) Posner u. Fackelmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3973 [1901].

[6]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1413 [1888]. — Petrenko-Kritschenko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1699 [1901].

[7]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2124 [1898]. — Diels u. Jost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3295 [1902].

[8]) Keller u. Maaß, Chem. Centralbl. **1898**, I, 24.

[9]) Fittig, Daimler u. Keller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 207 [1888]

[10]) Levy u. Jedlicka, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 93 [1888]; **254**, 87 [1889].

[11]) Keller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 35 [1890].

Aldehyde und Ketone der aromatischen Reihe.

Von

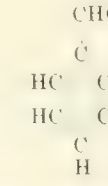
E. Witte-Berlin-Südende.

A. Aldehyde.

Benzaldehyd, Bittermandelöl.

Mol.-Gewicht 106,05.
Zusammensetzung: 79,21% C, 5,70% H, 15,09% O.

C_7H_6O.



Vorkommen: Findet sich in vielen ätherischen Ölen und hat sich darin oft erst durch Zersetzung des Amygdalins bzw. Laurocerasins gebildet. Benzaldehyd ist enthalten: Im Bittermandelöl (Amygdalis communis)[1], im Ceylon-Zimtöl (Cinnamomum zeylanicum)[2], im Zimtblätteröl[3], im Kirschlorbeeröl[4], in den Blättern des Kirschlorbeers (Prunus Laurocerasus)[5], im ätherischen Öl von Prunus javanica Miqu.[6], in der Rinde des Faulbeerbaumes (Prunus Padus L.)[5], im Indigoferaöl (Indigofera galegoides)[7], im Cassieblütenöl (Acacia Farnesiana)[8], in den Blüten von Rubidia pseudacacia[9], im Neroliöl[10], im Öl der Blätter von Homalium tomentosum Benth.[11], im ätherischen Öl von Blackwellia tomentosa[12], im Niaouliöl (Melaleuca viridiflora Brogn. et Gris)[13], im Cajeputöl (Melaleuca spec.)[14], im Patschuliöl (Pogostemum Patschuli)[15], im ätherischen Öl von Eucalyptus viminalis var.[16], im

[1]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 1 [1837].
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1902**, 65.
[3]) Weber, Archiv d. Pharmazie **230**, 232 [1892].
[4]) Tilden, Pharmaceut. Journ. London [3] **5**, 761 [1875].
[5]) Jonck, Archiv d. Pharmazie **243**, 421 [1905].
[6]) Romburgh, Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1899**, 52.
[7]) Romburgh u. Treub, Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1894**, 74.
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1903**, 15; April **1904**, 22. — Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 235 [1903].
[9]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 424 [1903].
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1903**, 54.
[11]) Romburgh, Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1899**, 53. — Treub, Verslag s' Lands Plantentuin 1897.
[12]) Romburgh, Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1900**, 49.
[13]) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 432 [1893]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1070 [1893].
[14]) Voiry, Bulletin de la Soc. chim. [2] **50**, 108 [1888]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1538 [1888]; Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **18**, 149 [1888].
[15]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1904**, 72.
[16]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1904**, 30.

ätherischen Öl zweier Memecylonarten[1]), im ätherischen Öl der Blätter von Plectronia dicocca[1]), in Schleicheria trijuga[2]), in den Blättern von Merremia vitifolia[3]), in den Blättern, Blüten und Früchten des Holunders (Sambucus nigra L.)[4]), in Gymnogramma cordata[5]), in Anacyclus officinarum Hayne[6]), A. pedunculatus Pers.[6]), Cormus foliosa Franch[6]), Kageneckia angustifolia und oblonga[6]), Lucuma deliciosa L., L. mammosa und multiflora[6]). im Sumatrabenzoeharz[7]), im Rasamalaharz[8]), im Hautdrüsensekret von Fontaria gracilis[9]) und F. virginica[10]), im Kirschbranntwein[11]).

Bildung: Benzaldehyd entsteht aus Amygdalin durch Wasseraufnahme[12]). Übergießt man bittere Mandeln mit kaltem Wasser, so bildet er sich sofort durch Emulsingärung; durch siedendes Wasser wird hingegen das Ferment vernichtet. Bittermandelöl mit Eisenoxydulsulfat oder Eisenchlorid und Kalkmilch angerührt, scheidet Benzaldehyd ab[13]). Er bildet sich ferner durch Oxydation von Benzylalkohol[14]), von Zimtalkohol[15]), von Zimtsäure[16]) mit Ozon[17]), von Benzylamin mit Bichromat und Schwefelsäure[18]), von Di-[19]) und Tribenzylamin[20]), von Benzyl-Anilin oder Toluidin mit Chromsäuregemisch[21]) oder wässeriger Permanganatlösung und Aceton[22]), von Toluol mit CrO_2Cl_2 und Wasser[23]), von Toluol mit Braunstein und Schwefelsäure[24]), von Albuminaten[25]). Beim Erhitzen von Toluol mit Nickeloxyd[26]). Bei der elektrolytischen Oxydation von Toluol[27]), Benzoin[28]). Bei der Reduktion von Benzoesäure in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam[29]), auf elektrolytischem Wege[30]). Beim Glühen von Benzoesäure oder Phthalsäure mit Zinkstaub[31]); beim Glühen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat[32]). Beim Durchleiten von Benzylalkohol durch auf 800—820 erhitzte Kupferröhren[33]). Bildet sich beim Kochen von Benzylchlorid mit wässeriger Bleinitratlösung oder verdünnter Salpetersäure[34]). Aus Benzalchlorid mit Wasser[35]), mit Essigsäure[36]), Oxalsäure[37]), Schwefel-

[1]) Romburgh, Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1899**, 53.
[2]) Polack, Pharmaz. Ztg. **6**, 314 [1891].
[3]) Weehnizen, Pharmac. Weekblad **43**, 907 [1906].
[4]) Bourquelot u. Danjou, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **22**, 154 [1905].
[5]) Greshoff, Pharmaceut. Weekblad **45**, 770 [1908].
[6]) Greshoff, Pharmac. Weekblad **47**, 146, 170, 193 [1910]; vgl. Apoth.-Ztg. **25**, 681 [1910]; Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1911**, 162.
[7]) Denner, Pharmaz. Centralhalle **28**, 527 [1887].
[8]) Tschirch, Die Harze und Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 319.
[9]) Guldensteeden-Egeling, Archiv f. d. ges. Physiol. **28**, 576 [1882].
[10]) Cope, Amer. Naturalist **17**, 337 [1883]. — Haase, Sitzungsber. d. Gesellschaft naturforsch. Freunde **1889**, 97.
[11]) Windisch, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **11**, 285 [1895].
[12]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 1 [1837].
[13]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 252 [1832].
[14]) Cannizzaro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 129 [1853].
[15]) Toel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 5 [1849].
[16]) Dumas u. Peligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 50 [1835].
[17]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1936 [1903].
[18]) De Coninck u. Combe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 1222 [1898].
[19]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 110 173; Chem. Centralbl. **1900**, II, 460.
[20]) Limprecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 308, 316 [1867].
[21]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 91 503; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 129.
[22]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 92 084; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 131.
[23]) Etard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **22**, 225 [1881].
[24]) Gilliard, Monnet u. Cartier, D. R. P. 101 221; Chem. Centralbl. **1899**, I, 960; D. R. P. 107 722, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113.
[25]) Guckelberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 60, 72, 86 [1847].
[26]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 127 388, Chem. Centralbl. **1902**, I, 150.
[27]) Perkin u. Law, Faraday Lecture 25. Okt. **1904**; Transact. of the Faraday Soc.
[28]) Law, Proc. Chem. Soc. **22**, 197 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1437 [1906].
[29]) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 122 [1861].
[30]) Nithack, D. R. P. 123 554, Chem. Centralbl. **1901**, II, 715. — Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4148 [1909].
[31]) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 296 [1866].
[32]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 105 [1856].
[33]) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1055 [1902].
[34]) Lauth u. Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [2] **7**, 106 [1867].
[35]) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 319 [1866].
[36]) Béhal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 179 [1909].
[37]) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 18 [1884].

säure[1]), Pottaschelösung[2]), mit alkoholischem Kali bei 200° [3]), mit Silber- oder Quecksilberoxyd[4]); aus Benzalbromid und Wasser[5]). Aus Dibenzylhydroxylamin mit Essigsäure-Salzsäure[6]); aus Thiobenzanilid, Kalilauge und Zinkpulver[7]). Entsteht aus Benzol, Aluminiumchlorid und Eisen- oder Nickelcarbonyl[8]). Aus Halogenbenzol, o-Ameisensäureäthylester und Magnesium[9]), bei tiefen Temperaturen[10]). Aus Äthylformanilid und Phenylmagnesiumbromid[11]); bildet sich aus Äthoxymethylanilin nach der Grignardschen Reaktion[12]).

Darstellung: Bittere Mandeln werden durch Pressen bei mäßiger Wärme von fettem Öl befreit, dann grob gepulvert, in siedendes Wasser eingetragen und $^1/_4$ $^1/_2$ Stunde gekocht; nach dem Erkalten werden kalt angerührte bittere Mandeln zugesetzt und 12 Stunden sich selbst überlassen, darauf wird der gebildete Benzaldehyd abdestilliert[13]). Benzylchlorid (1 T.) und Salpeter, Bleinitrat (1,5 T.) oder Kupfernitrat und Wasser (10 T.) werden mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht[14]). Benzalchlorid wird mit Wasser auf 150—160° erhitzt[15]) oder in Gegenwart von Eisen oder Eisensalzen auf 90—95° erwärmt[16]). Durch Erhitzen eines Gemisches von Benzylchlorid und Benzalchlorid mit Wasser und Braunstein[17]). Wird ferner dargestellt aus Benzol, CO und HCl in Gegenwart von $AlBr_3$ und Kupferchlorür[18]).

Reinigung: Da Benzaldehyd, aus Bittermandelöl dargestellt, stets Blausäure enthält, wird er davon durch Schütteln mit Eisenoxydullösung und Kalk oder Alkali befreit[19]); ebenso auch durch fraktionierte Destillation oder Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Wasser. Von anderen Verunreinigungen wird er durch die Bisulfitverbindung[20]), eventuell Zerlegung derselben erst nach Umkrystallisieren aus Wasser[21]), abgeschieden. Über die schwefligsaure Lösung[22]).

Bestimmung: Qualitativer Nachweis durch Behandeln mit konz. nitrosefreier Schwefelsäure und β-Naphthol[23]), oder durch Überführung in Benzhydroxamsäure mittels nitrohydroxylaminsaurem Natrium[24]). — Quantitativ im Bittermandelölwasser durch Fällung mit Phenylhydrazin[25]). Bestimmung kleiner Mengen in Glykosiden (Hérissey)[25]). Colorimetrische Bestimmung mit fuchsinschwefliger Säure[26]). — Forensischer Nachweis[27]). Da Benzaldehyd oft

[1]) Oppenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 213 [1869].
[2]) Meunier, Bulletin de la Soc. chim. [2] **38**, 160 [1882].
[3]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 253 [1862/63].
[4]) Gerhardt, Traité de chimie organique **4**, 721.
[5]) Curtius u. Quedenfeldt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 390 [1898].
[6]) Walder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1629 [1886].
[7]) Ciusa, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 383 [1906].
[8]) Dewar u. Jones, Proc. Chem. Soc. **20**, 6 [1904]; Proc. Roy. Soc. **76**, Ser. A, 558 [1905].
[9]) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 92 [1904]. — Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 157 573; Chem. Centralbl. **1905**, I, 309.
[10]) Gattermann u. Maffezzoli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4152 [1903].
[11]) Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 987 [1903].
[12]) Monier-Williams, Proc. Chem. Soc. **22**, 22 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 273 [1906].
[13]) Pettenkofer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 77 [1862]. — Peltz, Jahresber. d. Chemie **1864**, 654.
[14]) Lauth u. Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [2] **7**, 106 [1867].
[15]) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 319 [1866].
[16]) Schultze, D. R. P. 82 927, 85 493; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 143, 145.
[17]) Schmidt, D. R. P. 20 909; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 23.
[18]) Reformatski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **33**, 154 [1901]; D. R. P. 126 421; Chem. Centralbl. **1901**, II, 1372.
[19]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 252 [1832].
[20]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 183 [1853].
[21]) Müller u. Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 136 [1859].
[22]) Chem. Fabrik Griesheim, D. R. P. 154 499; Chem. Centralbl. **1904**, II, 965.
[23]) Barbet u. Jaudrier, Annales de Chim. analyt. appl. **1896**, I, 325; Vierteljahrsschrift üb. d. Fortschritte auf dem Gebiet d. Nahr.- u. Genußm. **11**, 558 [1896].
[24]) Angelico u. Fanara, Gazzetta chimica ital. **31**, II, 28 [1901].
[25]) Denner, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 228 [1890]. — Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **23**, 60 [1906].
[26]) Woodman u. Lyford, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1607 [1908]. — Denis u. Dunbar, Journ. Ind. and Eng. Chem. **1909**, 256.
[27]) Melzer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 345 [1896].

mit Nitrobenzol verfälscht wird, kann dieses durch Vermischen mit Kalilauge (1 T. auf 2 T. Aldehyd) erkannt werden (Grünfärbung)[1].

Physiologische Eigenschaften: Benzaldehyd besitzt einen eigenartigen, charakteristischen Geruch. Die Dämpfe verursachen Kopfschmerzen; wirkt auf das Zentralnervensystem und erregt tonische Zuckungen[2]. Wird im Organismus zu Benzoesäure oxydiert[3]. Bei Verabreichung per os wird er durch den Harn als Hippursäure ausgeschieden[3]. Soll bei Hunden, innerlich verabfolgt, ohne Einwirkung sein[4]), im Harn wird er von Hunden neben Benzoesäure als Benzamid[4]), von Kaninchen als Hippursäure[4]) ausgeschieden. Subcutan nur in kleinen Dosen unschädlich, nach größeren bei Fröschen und Kaninchen Krämpfe[5]). In Pflanzen eingeführt, läßt er diese nach kurzer Zeit zugrunde gehen[6]). Die Dämfe töten sofort Keimpflanzen[7]). Durch Lebergewebe von Rind und Schwein wird Benzoesäure gebildet[8]). Mit 1 proz. Blutlösung geschüttelt, ruft Methämoglobinbildung hervor[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige aromatisch riechende Flüssigkeit vom Schmelzp. —26,0 , Erstarrungsp. —13,5 und Siedep. 179,1 bei 751,3 mm. Siedep. 62 bei 10 mm. Spez. Gewicht bei 0 1,0636; bei 14,6 1,0499. Spez. Gewichte bei 4 bis 100 [9]). Molekulare Verbrennungswärme 841,746 Cal. Spezifische Wärme[10]); Verdampfungswärme[11]); kryoskopisches Verhalten in Anilin und Dimethylanilinlösung[12]). Absorptionsspektrum[13]). Magnetisches Drehungsvermögen[9]); elektrische Absorption[14]); elektrische Doppelbrechung[15]). Dielektrizitätskonstante[14])[16]); elektrische Leitfähigkeit[17])[16]), in flüssigem NH_3[18]). 1 T. Benzaldehyd löst sich in etwa 300 T. Wasser. — Benzaldehyd ozonisiert im Licht Sauerstoff[19]), aktiviert dabei genau so viel Sauerstoff, als er selbst aufnimmt[20]). Theorie der Oxydation an der Luft[21]). Einwirkung von Licht auf Benzaldehyd[22]). In Gegenwart von Jod belichtet, entsteht Benzylbenzoat $C_6H_5 \cdot COOCH_2 \cdot C_6H_5$[23]) und Isobenzil[24]). Mit Essigsäureanhydrid und Sand an der Luft entsteht Benzoylacetylsuperoxyd[25]) und Benzoesäure[26]). Beim Behandeln mit Ozon bildet sich Benzoesäure[27]); Bariumsuperoxyd ist kaum wirksam[28]). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung[29]). Natriumamalgam und Wasser

[1]) Bourgoin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 293 [1872].
[2]) Jordan, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat **11/12**, 293.
[3]) Wöhler u. Frerichs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 337 [1848].
[4]) Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 203 [1889]; **17**, 274 [1893].
[5]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. **2**, 117.
[6]) Ciamician u. Ravenna, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 682 [1908].
[7]) Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1066 [1910].
[8]) Parnass, Biochem. Zeitschr. **28**, 280 [1910].
[9]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1242 [1896].
[10]) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
[11]) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **26**, 235 [1902].
[12]) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 40, 53 [1897].
[13]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897]. — Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. Cl. des Sc. **1907**, 217.
[14]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[15]) Leiser, Abhandl. d. Deutsch. Bunsengesellschaft **1910**, Nr. 4.
[16]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 103 [1903]. — Mathews, Journ. of physical Chemistry **9**, 641 [1905].
[17]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 129 [1906].
[18]) Franklin u. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 295 [1901].
[19]) Schönbein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 129 [1857]; Journ. f. prakt. Chemie **73**, 73 [1857].
[20]) Jorissen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 44 [1897].
[21]) Baeyer u. Villinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1581 [1900]. — Freer u. Novy, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 174 [1905].
[22]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**, I, 235 [1903]; [5] **18**, I, 216 [1909]. — Mascarelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 376 [1906].
[23]) Mascarelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 383 [1910]. — Mascarelli u. Bosinelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 562 [1910].
[24]) Mascarelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, II, 300 [1910].
[25]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **298**, 280 [1897]. — Baeyer u. Villinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1583 [1900].
[26]) Jorissen u. Ringer, Chem. Weekblad **2**, 19 [1905].
[27]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2996 [1903].
[28]) Geisow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 517 [1904].
[29]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1950 [1881].

reduzieren zu Benzylalkohol; ebenso elektrolytische Reduktion in Gegenwart von $KHSO_3$ [1]). Elektrolytische Reduktion zu Benzoin[2]). Alkoholisches Kali bildet, ebenso wie Natriummethylat, Benzoesäure und Benzylalkohol. Natriumbenzylalkoholat[3]) und Aluminiumäthylat[4]) rufen Benzylbenzoat hervor. Über rotglühenden Bimsstein destilliert, zerfällt Benzaldehyd in Benzol und CO [5]). Wasserstoff, bei höherer Temperatur und in Gegenwart von Ni, wirkt hydrierend und spaltend[6]), bei 400° mit Katalysatoren bildet sich Toluol und Hexahydrotoluol[7]). Durch trocknes Chlor entsteht Chlorbenzylbenzoat; Brom wirkt analog. PCl_5 bildet Benzalchlorid. $SOCl_2$ bildet Benzylchlorid[8]). KCN führt den Aldehyd in das polymere Benzoin über. Verbindet sich mit ein- und mehrwertigen Alkoholen, mit Haloidsäuren[9]), mit den Anhydriden organischer Säuren, mit Aminen; Anilin und salzsaures Anilin geben beim Erwärmen Diaminotriphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH : (C_6H_4NH_2)_2$. Reagiert in Gegenwart wasserabspaltender Mittel mit Ketonen[10]). Mit Phosgen unter Zusatz tertiärer Basen bildet sich Mono- resp. Dibenzaldehydchlorcarbonyl[11]). Benzaldehyd gibt mit 50proz. H_2SO_4, Ferrisulfat und Eiweißkörpern dunkelblaue Färbung[12]). Mit Sesamöl und konz. HCl safranrote Färbung[13]). Kann als Reagens auf Isoamylalkohol im rektifizierten Weingeist dienen[14]). Gibt mit Hämoglobin ein charakteristisches Spektrum[15]). Ist Ausgangsmaterial für die Darstellung von Zimtsäure und eine Reihe von Farbstoffen.

Additionsprodukte des Benzaldehyds: Benzaldehydfluorbor C_6H_5CHO, BFr_3. Aus Fluorbor und siedendem Benzaldehyd[16]). Hexagonale Nadeln.

Benzaldehydphosphorwasserstoff $(C_6H_5CHO)_4PH_3$ [17]). Feine Nadeln vom Schmelzp. 153°. Sehr schwer löslich in Ligroin, Äther und CS_2; leicht löslich in heißem Alkohol und $CHCl_3$.

Benzaldehydphosphorsäure C_6H_5CHO, H_3PO_4 [18]). Farblose Prismen, werden von Wasser, Alkohol und Äther zersetzt.

Benzaldehyd + Antimonpentachlorid. $C_6H_5CHO, SbCl_5$ [19]). Nadeln.

Benzaldehyd + Chlorzink $C_6H_5CHO, ZnCl_2$ [20]). Krystalle.

Benzaldehyd + Alkalidisulfite $C_6H_5CHO . (NH_4H)SO_3 + H_2O$. Aus Hydrobenzamid in abs. Alkohol durch SO_2 [21]); durch direkte Einwirkung von Ammoniumdisulfit auf Benzaldehyd dagegen keine Krystalle[22]). Krystalle, fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $C_6H_5CHO, LiHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$ [23]). Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $C_6H_5CHO, NaHSO_3$ [21]) [22]). Kleine Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Siedendes Wasser, ebenso Alkalien, wirken spaltend; Säuren dagegen in der Kälte nicht. — $C_6H_5CHO, KHSO_3$ [22]).

Benzaldehydäthylenthionaminsäure $C_6H_5CH(OH)N(SO_2H)C_2H_4 \cdot NH_2$. Aus Benzaldehyd und einer mit SO_2 gesättigten alkoholischen Äthylendiaminlösung[24]). Farblose Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 169°. Leicht löslich in Wasser, dabei Zersetzung.

[1]) Kauffmann, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 365 [1897].
[2]) Law, Proc. Chem. Soc. **22**, 237 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1512 [1906].
[3]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 649 [1887].
[4]) Tischtschenko, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 355 [1906].
[5]) Barreswil u. Roudault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 360 [1844].
[6]) Sabatier u. Senderens, Annales de Chim. et de Phys. [8] **4**, 319 [1905]; [8] **4**, 433 [1905].
[7]) Ipatiew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 75 [1906].
[8]) Hoering u. Baum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1914 [1908].
[9]) Geuther u. Cartmell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 20 [1859]. — Vorländer u. Sieber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 18 [1905].
[10]) Lippmann u. Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1626 [1905].
[11]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 121 223; Chem. Centralbl. **1901**, II, 69.
[12]) Reichl, Monatshefte f. Chemie **10**, 317 [1889]; **11**, 155 [1890].
[13]) Reich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 452 [1908].
[14]) Komarowsky, Chem.-Ztg. **27**, 807 [1903].
[15]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
[16]) Landolph, Jahresber. d. Chemie **1878**, 621.
[17]) Messinger u. Engels, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 332 [1888].
[18]) Rajkow u. Schtarbanow, Chem.-Ztg. **25**, 1135 [1901].
[19]) Rosenheim u. Stellmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3380 [1901].
[20]) Lewy, Journ. f. prakt. Chemie **37**, 480 [1888].
[21]) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 305 [1859].
[22]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 188 [1853].
[23]) Fagard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 1067 [1895].
[24]) Michaelis u. Gräntz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1012 [1897].

Benzaldehydpropylthionaminsäure C_6H_5CHO, $C_3H_7NH_2SO_2$. Durch Vermischen von Benzaldehyd mit einer alkoholischen $C_3H_7NH_2SO_2$-Lösung[1]). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 96°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Benzaldehyd + Anilinsulfit C_6H_5CHO, $(C_6H_5NH_2)_2$, SO_2[2]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 24°. Löslich in heißem Wasser.

Benzaldehyd-β-naphthylthionaminsäure C_6H_5CHO, $C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot SO_2$. Aus Thionyl-β-naphthylamin, Naphtylamin und Benzaldehyd[3]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 112°.

Benzaldehyd + salzsaures Anilin C_6H_5CHO, $C_6H_5NH_2$, HCl[4]). Gelbe Nadeln; werden durch Wasser zerlegt, nur in konz. HCl beständig.

Dibenzalperoxydhydrat $C_6H_5CH(OH)O \cdot O \cdot CH(OH)C_6H_5$. Bildet sich aus Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd[5]). Krystalle aus Benzol. Schmelzp. 60—62°. Unlöslich in Wasser, kalte Sodalösung wirkt langsam spaltend.

Dibenzaldiperoxyd $C_6H_5CH\begin{matrix}O-O\\O-O\end{matrix}CH \cdot C_6H_5$. Aus Benzaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol[6]). Krystalle, die bei 202° unter Gasentwicklung schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem $CHCl_3$ und Eisessig, in Äther.

Verbindungen von Benzaldehyd mit Alkoholen. (Acetale.)

Benzaldehyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 proz. alkoholischer Salzsäure in mäßiger Ausbeute acetalisiert[7]).

Benzylidendimethyläther $C_6H_5CH(OCH_3)_2$. Aus Benzaldehyd mit methylalkoholischer Salzsäure durch Erhitzen[7]); durch Benzylidenchlorid mit Natriummethylat[8]). Siedep. 208°[8]), 194—196°[9]).

Benzylidendiäthyläther $C_6H_5CH(OC_2H_5)_2$. Aus Benzylidenchlorid und Natriumäthylat[8]); oder aus Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur[7]) und durch Erhitzen auf 100°[10]); durch salzsauren Formiminoäther[11]). Flüssigkeit vom Siedep. 222°.

Benzalglycerin $C_6H_5CH(CH_2O)_2CHOH$. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine Benzaldehyd-Glycerinmischung bei 0°[12]). Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 66°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol. Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Benzaltrimethylenglykol $C_6H_5CH(CH_2O)_2CH_2$. Durch Sättigen einer Mischung von Benzaldehyd und Trimethylenglykol mit HCl-Gas[13]). Spieße aus Ligroin. Schmelzp. 49—51°. Siedep. 125° bei 14 mm.

Benzalarabit $C_6H_5CH : C_5H_{10}O_5$. Aus Benzaldehyd, Arabit in konz. Salzsäure durch HCl-Gas unter Kühlung[14]). Krystalle aus Chloroform. Schmelzp. 152°. Schwer löslich in Äther und Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol.

Benzalsorbit $C_6H_5CH : C_6H_8O_2 \cdot (OH)_4$. Aus Benzaldehyd, Sorbit und Salzsäure[15]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 163—175°. Unlöslich in Äther.

Dibenzalerythrit $(C_6H_5CH)_2 \cdot C_4H_6O_4$. Durch Schütteln von Benzaldehyd und Erythrit mit Salzsäure[14]). Verschiedene Modifikationen[16]).

---

[1]) Michaelis u. Storbeck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **274**, 194 [1893].

[2]) Michaelis u. Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 749 [1891]. — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 130 [1866].

[3]) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **274**, 255 [1893].

[4]) Elbers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 358 [1885].

[5]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **298**, 292 [1897].

[6]) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2484 [1900].

[7]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 548 [1898].

[8]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 363 [1857].

[9]) Mackenzie, Journ. Chem. Soc. **79**, 1213 [1901].

[10]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3057 [1897].

[11]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1013 [1898].

[12]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1536 [1894]. — Vgl. Harnitzky u. Menschutkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 127 [1865].

[13]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1537 [1894].

[14]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1535 [1894].

[15]) Meunier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 424 [1891].

[16]) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 151 [1899]. — Maquenne u. Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1420, 1566 [1901].

Dibenzaladonit $(C_6H_5CH)_2C_5H_8O_5$. Aus Adonit, Benzaldehyd und Schwefelsäure[1]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 164—165°. In heißem Alkohol ziemlich löslich.

Dibenzaldulcit $(C_6H_5CH)_2C_6H_{10}O_6$. Durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch von Benzaldehyd[2]) und Dulcit. Schmelzp. 215—220 unter Bräunung. Nadeln aus Alkohol. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Benzaldehydäthylmercaptal $C_6H_5CH(SC_2H_5)_2$. Durch Einleiten von HCl in Benzaldehyd und Mercaptan[3]). Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser; gegen Säuren und Alkalien sehr beständig.

Benzaldehydbenzylmercaptal $C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2$. Beim Behandeln von Benzaldehyd und Benzylmercaptan mit Salzsäure[4]). Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Benzaldimethylsulfon $C_6H_5CH(SO_2CH_3)_2$. Aus Benzaldithiomethyläther oder Benzaldithioglykolsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$[5]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 162 bis 163°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Wasser.

Benzaldibenzylsulfon $C_6H_5CH(SO_2CH_2C_6H_5)_2$. Durch Oxydation von Benzaldehydbenzylmercaptal mit $KMnO_4$[4]). Schmelzp. 213°.

Benzal-β-dinaphthol $C_6H_5CH(OC_{10}H_7)_2$. Aus Benzaldehyd, β-Naphthol und Eisessig durch rauchende HCl bei 0°[6]). Tafeln vom Schmelzp. 204—205°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien.

Verbindungen des Benzaldehyds mit Säuren.

Benzaldehydoxyjodid $C_{21}H_{18}J_4O$. Benzaldehyd absorbiert unter Erwärmen Jodwasserstoffsäure[7]). Rhombische Tafeln vom Schmelzp. 28°. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. Wässerige Alkalien zerlegen die Verbindung nicht, dagegen alkoholische. Zersetzt sich beim Erhitzen über 100°. Riecht nach Kresse. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an und reizen zu Tränen.

Benzylidendiacetat $C_6H_5CH(OCOCH_3)_2$. Dargestellt durch Kochen von Benzalchlorid mit Bleioxyd und Eisessig[8]). Bildet sich aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 230°[9]), bei 150°[10]) unter Zusatz von Eisessig[11]). Aus Benzalchlorid und Silberacetat[12]). Krystalle aus Äther. Schmelzp. 45—46°. Siedep. 154° bei 20 mm; zum größten Teil unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird durch konz. Schwefelsäure und Salpetersäure gespalten, dagegen kaum durch Alkalien.

Benzaldehydchlorcarbonyl $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCl)Cl$. Bildet sich aus Benzaldehyd und Phosgen in Gegenwart von Chinolin[13]). Zersetzt sich beim Destillieren. Riecht stechend.

Benzalcyanessigsäure $C_6H_5CH : C(CN)COOH$. Durch Aufkochen von Cyanessigsäure und Benzaldehyd[14]). Schmelzp. 180°. Zerfällt beim Erhitzen, addiert kein Brom.

Benzylidenrhodaminsäure $C_6H_5 \cdot CHC \cdot CONHC(S)S$. Bildet sich aus Rhodaminsäure, Alkohol und Vitriolöl, wozu man bei Wasserbadtemperatur Benzaldehyd setzt[15]). Über die Konstitution[16]). Nadeln vom Schmelzp. 200°. Mit Alkalien wird beim Erwärmen Benzaldehyd abgespalten.

Benzylidendiisovalerianat $C_6H_5CH(C_5H_9O_2)_2$[17]). Öl.

[1]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 638 [1893].
[2]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1534 [1894].
[3]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 885 [1885].
[4]) Fromm u. Junius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1111 [1895].
[5]) Bongartz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 486 [1888].
[6]) Claisen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 269 [1887].
[7]) Geuther u. Cartmell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 20 [1858].
[8]) Bodroux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 331 [1899].
[9]) Geuther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 251 [1858].
[10]) Hübner, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 277.
[11]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **298**, 277 [1897]. — Freer u. Novy, Amer. Chem. Journ. **27**, 164 [1902].
[12]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 368 [1857]. — Neuhof, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 323 [1868]. — Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 321 [1866]
[13]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 121 223; Chem. Centralbl. **1901**, II, 69.
[14]) Fiquet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 11 [1892].
[15]) Nencki u. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2278 [1884].
[16]) Miolati, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **262**, 84 [1891].
[17]) Wicke, Annalen d, Chemie u, Pharmazie **102**, 369 [1857].

Benzylidendibenzoat $C_6H_5CH(OCOC_6H_5)_2$. Aus Benzalchlorid und Silberbenzoat[1])[2]). Krystalle.

Trithiobenzaldehyd $(C_6H_5CHS)_3$.

α-Modifikation. In Benzaldehyd, gelöst in Alkohol, wird H_2S eingeleitet[3]); aus Hydrobenzamid[4]). Reinigung[5]). Weißes Pulver, das bei 83—85° weich wird. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich. Durch Säurechloride, Jod oder Äthyljodid in die β-Modifikation überführbar. Umwandlung und Eigenschaften[6]).

β-Modifikation. Aus α-Trithiobenzaldehyd und Jod[7]). Nadeln, schmelzen unter Zersetzung bei 225—226°. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in warmem Eisessig.

γ-Modifikation (Baumann und Fromm)[7]). Nadeln aus Benzol. Schmelzp. 166—167°. Schwer löslich in Äther und Alkohol. Geht durch Jod in die β-Modifikation über.

Selenbenzaldehyd C_6H_5CHSe. Durch Benzalchlorid und alkoholische Selenkaliumlösung[8]). Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 70°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Ammoniakderivate des Benzaldehyds: Benzylidenimid $(C_6H_5CH=NH)_2$. Durch Überleiten von HCl-Gas über ein Gemisch von Hydrobenzamid, wasserfreies Benzol und abs. Alkohol bildet sich das Chlorhydrat[9]). Nadeln oder Blättchen aus Eisessig. Unter Schäumen schmilzt es bei 181°. Zersetzt sich mit Wasser.

Hydrobenzamid $(C_6H_5CH)_3N_2$. Aus Benzaldehyd[10]), Benzylidenacetat[1]) oder Benzalchlorid[11]) durch Ammoniak; eventuell durch Erwärmen[12]) oder durch Zusatz von Äther[13]). Krystalle vom Schmelzp. 110°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmeckt schwach süß. Wirkt in kleineren Dosen bei Hunden und Kaninchen nicht giftig[14]). Wird im tierischen Organismus zu Benzoesäure oxydiert[15]); findet sich im Harn als Hippursäure[14]).

Amarin $\begin{matrix} C_6H_5-CH=N \\ | \\ C_6H_5-CH-NH \end{matrix}\!\!>\!C-C_6H_5$. Dargestellt aus Hydrobenzamid durch Erhitzen auf 130°[16]), oder durch Kochen mit Kalilauge[17]). Aus Benzaldehyd mit Ammoniak und Alkohol[18]); durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd und Benzoin mit Ammoniak[19]). Säulen aus Alkohol. Schmelzp. 100°; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 130—131°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch. Verbindet sich direkt mit Säurechloriden. Ist anfangs beinahe geschmacklos, dann schwach bitter. Die Salze sind meist schwer löslich und schmecken

[1]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 369 [1857].
[2]) Engelhardt, Jahresber. d. Chemie **1857**, 471.
[3]) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 320 [1841]. — Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 348 [1841]. — Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1439 [1891].
[4]) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 590.
[5]) Klinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1895 [1876].
[6]) Suyver, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 377 [1905].
[7]) Klinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1877 [1877]. — Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2605 [1889].
[8]) Cole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1165 [1875].
[9]) Busch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2144 [1896].
[10]) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **21**, 130 [1837]. — Francis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2216 [1909].
[11]) Engelhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 78 [1859].
[12]) Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 89 [1842].
[13]) Ekman, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 175 [1859].
[14]) Bülow, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **8**, 116 [1877]. — Friedländer, Inaug.-Diss. Berlin 1880.
[15]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **8**, 1 [1877].
[16]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 127 [1853]. — Bahrmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 296 [1883].
[17]) Fowes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 364 [1845].
[18]) Laurent, Berzelius' Jahresber. **25**, 538 [1846].
[19]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1495 [1882].

intensiv bitter. Ist ein Protoplasma- und Krampfgift, besonders bei Hunden, weniger bei Kaninchen[1]); wird im Organismus schwer zerstört[2]). Über die Konstitution[3]).

Lophin (Triphenylimidazol) $\begin{matrix} C_6H_5-C-NH \\ \| \\ C_6H_5-C-N \end{matrix}$ CC_6H_5. Wird durch Erhitzen von Hydrobenzamid dargestellt[4]). Durch Erwärmen von Benzaldehydammoniumdisulfit mit $Ca(OH)_2$[5]), durch Destillation von Di- und Tribenzylamin[6]) oder Erhitzen von Isoamarin unter vermindertem Druck[7]). Nadeln vom Schmelzp. 275°. Unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Besitzt schwach basische Eigenschaften. Mit alkoholischer Kalilauge geschüttelt, leuchtet es im Dunkeln wie Phosphor. Ist physiologisch unwirksam[1]).

Benzylidenmethylamin $C_6H_5CH = NCH_3$. Entsteht durch Vermischen von Benzaldehyd und konz. wässeriger Methylaminlösung[8]). Flüssig. Siedep. etwa 180°.

Dibenzylidenäthylendiamin $(C_6H_5CH = N)_2 \cdot C_2H_4$. Aus Benzaldehyd und Äthylendiamin bei 120°[9]). Tafeln aus Äther. Schmelzp. 53—54°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser; wird von verdünnten Säuren zerlegt.

Benzylidenanilin $C_6H_5CH = NC_6 \cdot H_5$. Bildet sich beim Erwärmen von Benzaldehyd und Anilin[10]). Durch Erhitzen von Hydrobenzamid mit Anilin[11]) oder durch Oxydation von Dibenzylanilin[12]). Nadeln oder Warzen. Schmelzp. 48—49°[13]), 54°[13]). Gegen 300° unzersetzt destillierbar; mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzylidennaphthylamin $C_6H_5CH \quad N \cdot C_{10}H_7$. α-Verbindung. Beim Erwärmen von Benzaldehyd-α-naphthylamindisulfit[14]) oder von Hydrobenzamid mit α-Naphthylamin[15]). Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 73°. Löslich in abs. Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

β-Verbindung[15])[16]). Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 102—103°. Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol.

Benzylidendiacetamid $C_6H_5CH(NHCOCH_3)_2$. Entsteht beim Kochen von Benzaldehyd mit Acetamid[17]). Krystalle vom Schmelzp. 240—241°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther, sehr schwer in Wasser.

Benzylidendiureid $C_6H_5CH(NHCONH_2)_2$. Aus einer alkoholischen Harnstofflösung mit Benzaldehyd[18]). Krystallpulver vom Schmelzp. 195°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Zerfällt beim Erhitzen.

Benzylidenbiuret $C_6H_5CH \begin{matrix} NH-CO \\ NH-CO \end{matrix} NH$. Bildet sich beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Harnstoff auf 220—230°[19]) oder mit Biuret auf 170°[20]), auch von Benzalchlorid mit Harnstoff auf 200°[21]). Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 272—273°. Unlöslich in

[1]) Bülow, Archiv f. d. ges. Physiol. **57**, 93 [1894]. — Modica, Annali di Chim. e di Farmacol. **1894**, 257.
[2]) Modica, Annali di Chim. e di Farmacol. **1896**, 246.
[3]) Japp u. Moir, Journ. Chem. Soc. **77**, 611 [1900].
[4]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 70 [1877]. — Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4140 [1902].
[5]) Gößmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 329 [1855].
[6]) Brunner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 135 [1869].
[7]) Snape u. Brooke, Journ. Chem. Soc. **75**, 211 [1899].
[8]) Zaunschirm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 281 [1888].
[9]) Mason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 270 [1887].
[10]) Laurent u. Gerhardt, Jahresber. d. Chemie **1850**, 488.
[11]) Lachowicz, Monatshefte f. Chemie **9**, 696 [1888].
[12]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 110 173; Chem. Centralbl. **1900**, II, 460.
[13]) Tiemann u. Piest, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2029 [1882]. — Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 754 [1891].
[14]) Papasogli, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 138 [1874].
[15]) Lachowicz, Monatshefte f. Chemie **9**, 698 [1888].
[16]) Claisen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 273 [1887].
[17]) Roth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 74 [1870].
[18]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 192 [1869].
[19]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **291**, 369 [1896].
[20]) Biginelli, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 294 [1894].
[21]) Abel, Amer. Chem. Journ. **13**, 115 [1891].

CS_2, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Äther. Wird aus der Lösung in Alkali durch CO_2 gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser.

Blausaures Hydrobenzamid $C_6H_5CHN_2H_2[C_6H_5CH(CN)]_2$. Beim Eintragen von Hydrobenzamid in Blausäure[1]). Gelbliche Krystallmasse vom Schmelzp. 55°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure.

Benzoylazotid (Hydrocyanbenzid) $C_6H_5CHNCH(C_6H_5)CN$. Dargestellt aus Benzaldehyd in Alkohol durch Cyanammoniumdämpfe[2]). Bildet sich aus Bittermandelöl durch Stehen mit NH_3[3]), oder durch NH_3-Gas[4]); aus Hydrobenzamid, Alkohol, Blausäure und HCl[5]). Krystalle vom Schmelzp. 198—202°. Unlöslich in Wasser. Wässerige Säuren wirken nicht ein; nur bei längerem Kochen mit HCl Spaltung.

Benzalazin $C_6H_5CH\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}CHC_6H_5$. Bildet sich aus Benzaldehyd und Hydrazinsulfat[6]); aus Benzalhydrazin durch feuchte Luft[7]); durch Oxydation von Benzylhydrazin mit $FeCl_3$[8]). Hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 93°. Schwer flüchtig mit H_2O-Dämpfen. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Äther, $CHCl_3$ und heißem Alkohol; unlöslich in kaltem Wasser.

Benzalphenylhydrazon $C_6H_5CH=N—NH—C_6H_5$[9]). Farblose Blättchen vom Schmelzp. 154,5—155,5°. Am Licht tritt schnell Rotfärbung ein, die jedoch wieder im Dunkeln und beim schnellen Erhitzen auf 115—120° verschwindet[10]). Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Alkohol, schwer in Äther.

Benzaldoxim $C_6H_5CH=NOH$.

ϰ-anti-Derivat $\begin{matrix}C_6H_5CH\\ \|\\ HON\end{matrix}$. Entsteht in Gegenwart überschüssiger Natronlauge aus Benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin; Fällung der mit Äther ausgeschüttelten wässerigen Lösung mit CO_2[11]). Aus Thiobenzaldehyd und Hydroxylamin[12]); trocknes Hydrobenzamid wird mit salzsaurem Hydroxylamin zusammengerieben[13]). Schmelzp. 33°. Siedep. 118—119° bei 10 mm. Unterschied und Trennung vom β-Derivat durch Fällung mit alkoholischem Natriumäthylat.

β-syn-Derivat (Isobenzaldoxim) $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\\ \|\\ N—OH\end{matrix}$. Bildet sich aus ϰ-Derivat durch krystallinische Pyroschwefelsäure[14]). Wird dargestellt durch Einleiten von HCl-Gas in die Ätherlösung der ϰ-Verbindung; Zersetzung des entstandenen Hydrochlorids durch Soda[15]). Tafeln oder Nadeln aus Äther. Schmelzp. 128—130° bei raschem Erhitzen. Geht bei längerem Erhitzen in die α-Modifikation über.

Halogensubstitutionsprodukte des Benzaldehyds: Sie entstehen hauptsächlich aus halogensubstituierten Benzalchloriden durch Säuren oder Verkochen, durch Oxydation von kernhalogensubstituierten Zimtsäuren oder Toluol und durch Halogenersatz der NH_2-Gruppe in Aminobenzaldehyden.

Chlorbenzaldehyd $C_6H_4Cl\cdot CHO$.

---

[1]) Plöchl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2119 [1880].
[2]) Snape u. Brooke, Journ. Chem. Soc. **71**, 529 [1897].
[3]) Laurent, Berzelius' Jahresber. **18**, 353 [1839].
[4]) Laurent, Jahresber. d. Chemie **1850**, 488.
[5]) Beilstein u. Reinecke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 173 [1874].
[6]) Curtius u. Jay, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 44 [1889].
[7]) Curtius u. Pflug, Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 537 [1891].
[8]) Wohl u. Oesterlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2740 [1900].
[9]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 134 [1878]. — Elbers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 343 [1885]. — Thiele u. Pickard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1250 [1898]. — Henle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3042 [1902]. — Padoa, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, I, 694 [1909].
[10]) Reutt u. Pawlewski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1903**, 502.
[11]) Petraczek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2785 [1882]; **16**, 824 [1883]. — Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2766 [1887]; **23**, 1684 [1890].
[12]) Lach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1786 [1883].
[13]) Lachowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2888 [1889].
[14]) Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2766 [1887].
[15]) Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 432 [1889]; **23**, 1685 [1890].

o-Chlorbenzaldehyd. Dargestellt aus o-Chlorbenzalchlorid durch rauchende Schwefelsäure[1]) oder durch Oxydation von o-Chlortoluol mit Braunstein und Schwefelsäure[2]) oder CrO_2Cl_2[3]). Bildet sich durch Oxydation von o-Chlorzimtsäure mit $KMnO_4$[4]); durch Erhitzen von o-Chlorbenzalchlorid mit Wasser auf 170°[5]). Trennung von p-Chlorbenzaldehyd durch Destillation[6]). Nadeln vom Schmelzp. —3 bis —4,5°. Siedep. 213—214°. Spez. Gewicht 1,29 bei 8°. Besitzt einen stechenden Geruch. Verwendung für die Farbstoffe der Malachitgrünreihe[7]).

m-Chlorbenzaldehyd. Bildet sich beim Erhitzen von m-Chlorbenzalchlorid mit Oxalsäure[8]); aus m-Nitrobenzaldehyd[9]) und durch Behandeln von Benzaldehyd mit $SbCl_5$ und Jod[10]). Prismen vom Schmelzp. 17—18°. Siedep. 213—214°. Spez. Gewicht 1,2565 bei 4°.

p-Chlorbenzaldehyd. Wird dargestellt aus p-Chlorbenzylbromid durch Kochen mit Bleinitrat und Wasser im CO_2-Strom[11]) oder von p-Chlorbenzalchlorid, eventuell mit Wasser allein im geschlossenen Gefäß[12]). Platten vom Schmelzp. 47,5°. Siedep. 213—214°. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Brombenzaldehyd $C_6H_4Br \cdot CHO$.

o-Brombenzaldehyd. Aus o-Brombenzylbromid mit Bleinitrat und H_2O in der Hitze[13]); durch Oxydation von o-Bromtoluol mit CrO_2Cl_2[14]). Schmelzp. 21—22°. Siedep. 230°. Oxydiert sich leicht an der Luft.

m-Brombenzaldehyd. Dargestellt aus m-Amidobenzaldehyd nach der Sandmeyerschen Reaktion[15]). Erstarrt im Kältegemisch. Siedep. 215—216° bei 716 mm.

p-Brombenzaldehyd. Dargestellt aus Äthyl-p-brombenzyläther $C_6H_4Br \cdot CH_2OC_2H_5$ und Salpetersäure (1,51)[16]), oder aus p-Bromtoluol mit CrO_2Cl_2[17]). Schmelzp. 57°.

Jodbenzaldehyd $C_6H_4J \cdot CHO$.

o-Jodbenzaldehyd bildet sich durch Oxydation von o-Jodtoluol[18]). Schmelzp. 37°.

m-Jodbenzaldehyd. Aus m-Aminobenzaldehyd durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod[19]). Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 57°.

p-Jodbenzaldehyd. Aus p-Aminobenzaldehyd durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod[20]). Schmelzp. 77°.

Nitrosubstitutionsprodukte des Benzaldehyds: Beim Nitrieren von Benzaldehyd entsteht hauptsächlich die m-Verbindung neben der o-Verbindung. Die Darstellung der Nitroderivate erfolgt deshalb besonders durch Oxydation der Nitrozimtsäuren oder von Nitrotoluol; ebenso aus Nitrobenzylchlorid und Nitrobenzalchlorid durch Bleinitrat und Wasser resp. durch Säuren. m- und p-Nitrobenzaldehyd erleiden im Organismus eigenartige Veränderung.

Nitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$.

[1]) Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 152 [1893].
[2]) Gilliard, Monnet u. Cartier, D. R. P. 101 221; Chem. Centralbl. **1899**, I, 960.
[3]) Stuart u. Elliot, Journ. Chem. Soc. **53**, 803 [1888]. — Höchster Farbwerke, D. R. P. 174 238; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1297.
[4]) Stuart, Journ. Chem. Soc. **53**, 140 [1888].
[5]) Henry, Jahresber. d. Chemie **1869**, 508.
[6]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 207 157; Chem. Centralbl. **1909**, I, 962.
[7]) Geigy & Co., D. R. P. 94 126; Chem. Centralbl. **1898**, I, 296.
[8]) Erdmann u. Kirchhoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 368 [1888].
[9]) Erdmann u. Schwechten, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 59 [1890]. — Einhorn u. Eichengrün, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **262**, 135 [1891].
[10]) Gnehm u. Bänziger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 875 [1896].
[11]) Jackson u. White, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1043 [1878].
[12]) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 352 [1868].
[13]) Jackson u. White, Amer. Chem. Journ. **3**, 32 [1881/82].
[14]) Stuart u. Elliot, Journ. Chem. Soc. **53**, 804 [1888].
[15]) Einhorn u. Gernsheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **284**, 141 [1895]. — Müller D. R. P. 25 827; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 42.
[16]) Errera, Gazzetta chimica ital. **17**, 206 [1887].
[17]) Wörner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 153 [1896].
[18]) Stuart, Journ. Chem. Soc. **53**, 141 [1888].
[19]) Patterson, Journ. Chem. Soc. **69**, 1003 [1896].
[20]) Hantzsch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 520 [1894].

o-Nitrobenzaldehyd. Wird aus o-Nitrozimtsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ dargestellt[1]). Durch Oxydation von o-Nitrotoluol[2]) mit Ozon und sauren Oxydationsmitteln[3]), mit Braunstein und Schwefelsäure[4]) oder mit Nickeloxyd und Hypochlorit[5]). Durch Nitrierung von Benzaldehyd[6]). Lange hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 43,5—44,5°. Riecht in der Kälte nach Benzaldehyd, in der Wärme stechend. Wenig löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther usw. Wird über die Bisulfitverbindung von den Isomeren getrennt[7]). Lagert sich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes sowohl in wässeriger Lösung als auch in fester Form in o-Nitrosobenzoesäure um[8]). Wird im Organismus zu o-Nitrobenzoesäure oxydiert.

m-Nitrobenzaldehyd. Wird durch Nitrieren von Benzaldehyd gewonnen[9]); aus m-Nitrotoluol durch elektrolytische Oxydation[10]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 58°. Löslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Verharzt bei Belichtung in alkoholischer Lösung[11]). An Hunde verfüttert, geht die Verbindung als m-Nitrohippursäure in den Harn über[12])[13]), beim Kaninchen dagegen als m-Acetaminobenzoesäure ausgeschieden[13]). Im Organismus bildet sich durch Oxydation der Aldehydgruppe und Reduktion der Nitrogruppen unter gleichzeitiger Acetylierung m-Acetaminobenzoesäure[14]). Wird von Kaninchen sehr schlecht vertragen[13]).

p-Nitrobenzaldehyd. Dargestellt durch Behandeln von p-Nitrozimtsäuremethylester in Vitriolöl mit pulverisiertem Salpeter bei 60—70° und darauf mit verdünnter Sodalösung[15]); durch Oxydation von p-Nitrotoluol mit CrO_2Cl_2[16]). Bildet sich durch Oxydation von p-Nitrophenylnitroacrylsäure mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure in der Hitze[17]); durch Verkochen von Nitrobenzylchlorid mit Bleinitrat und Wasser[18]). Prismen aus Wasser. Schmelzp. 106°. Wenig flüchtig mit H_2O-Dampf. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Äther und Ligroin; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel[19]); in alkoholischer Lösung durch Belichtung kaum verändert[11]). Sehr leicht angreifbar durch Reduktionsmittel[19]). Gibt mit Eiweißkörpern eine Farbreaktion[20]). Im tierischen Organismus (Kaninchen) wird durch Oxydation der Aldehydgruppe und Reduktion der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Acetylierung p-Acetaminobenzoesäure neben p-Nitrobenzoesäure gebildet[14]).

Aminobenzaldehyd $C_6H_4(NH_2) \cdot CHO$.

o-Aminobenzaldehyd. Bildet sich durch Oxydation von o-Aminobenzaldoxim mit $FeCl_3$-Lösung[21]); beim kurzen Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd oder Antranil mit Eisenvitriol und

---

[1]) Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 121 [1884]. — Friedländer u. Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2803 [1881].

[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 174 238; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1297.

[3]) Lauth, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 133 [1904].

[4]) Gilliard, Monnet u. Cartier, D. R. P. 101 221; Chem. Centralbl. **1899**, I, 960.

[5]) Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 127 388; Chem. Centralbl. **1902**, I, 150.

[6]) Gabriel u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 829 [1881].

[7]) Erhart, D. R. P. 116 124; Chem. Centralbl. **1901**, I, 70.

[8]) Lobry de Bruyn u. Jungius, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 298 [1903].

[9]) Widmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 678 [1880]. — Friedländer u. Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2802 [1881]. — Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2010 [1882].

[10]) Pierron, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 853 [1901].

[11]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, I, 233 [1900].

[12]) Sieber u. Smirnow, Monatshefte f. Chemie **8**, 91 [1887].

[13]) Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 285 [1893]; **18**, 132 [1894].

[14]) Liebert, Inaug.-Diss. Königsberg 1901.

[15]) Basler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2714 [1883]. — Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 15 743, Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 60.

[16]) Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1061 [1886].

[17]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2317 [1881]. — Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2577 [1881].

[18]) Fischer u. Greiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 670 [1880].

[19]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2525 [1881].

[20]) Rohde, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 164 [1905]. — Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 25 [1906].

[21]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2004 [1882].

NH_3 [1]). Aus o-Nitrobenzylalkohol durch Schwefelnatrium [2]). Silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 39—40°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf; nicht unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in Wasser und Ligroin.

m-Aminobenzaldehyd. Entsteht durch Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig [3]). Gelbes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Äther und Säuren.

p-Aminobenzaldehyd. Bildet sich aus p-Nitrobenzylalkohol, dessen Äthern oder Estern durch Schwefelnatrium [2]); aus p-Aminobenzaldoxim [4]). Zackige Blättchen, die bei 69,5—71,5° schmelzen. Verwandelt sich bald in eine in Wasser unlösliche isomere Modifikation um.

p-Dimethylaminobenzaldehyd $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Bildet sich aus Dimethylaminophenyltrichloräthylalkohol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali [5]), oder durch längeres Erhitzen von Tetramethylaminobenzhydrol mit Eisessig auf 100° [6]). Läßt sich darstellen aus Dimethylanilin mit Tolylhydroxylaminsulfosäure und Formaldehyd [7]) oder mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium, konz. Schwefelsäure und Formaldehyd durch Reduktion [8]), auf elektrolytischem Wege [9]), und Spaltung der gebildeten Verbindung. Weitere Darstellungsmethoden [10]). — Farblose Blättchen vom Schmelzp. 73°. Absorptionsspektrum [11]). Reaktionen und Derivate des Aldehyds [12]). In sehr verdünnter Lösung entsteht mit Benzidin ein charakteristischer ziegelroter Niederschlag [6]). Durch Einwirkung auf menschlichen Harn wird eine Verbindung $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_7H_{13}O_6N)$ hervorgerufen [13]). Gibt Farbreaktionen mit Eiweißkörpern [14]) [15]), mit Skatol [15]), Indol [15]). Nachweis des Indols für bakteriologische Zwecke [16]). Kaninchen vertragen Dimethylaminobenzaldehyd gut; an diese verfüttert wird die Verbindung im tierischen Organismus in p-Dimethylaminobenzoylglucuronsäure, p-Dimethylaminobenzoesäure, p-Monomethylaminobenzoesäure und in eine noch unbekannte gepaarte Glucuronsäure übergeführt [17]).

Benzaldehydsulfonsäure $C_6H_4(SO_3H)CHO$.

Benzaldehyd-o-sulfonsäure. Durch Erhitzen von o-Chlorbenzaldehyd mit Natriumsulfitlösung auf 190—200° [18]), oder durch Oxydation von Stilben-o-disulfonsäure mit $KMnO_4$ [19]). — Natriumsalz: Prismen oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bariumsalz: Nadeln oder Prismen; schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser.

[1]) Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2572 [1882]. — Friedländer u. Göhring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 456 [1884]. — Friedländer u. Eliasberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1752 [1892]. — Bamberger u. Demuth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1329 [1901].

[2]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 106 509; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1084.

[3]) Tiemann u. Ludwig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2044 [1882]. — Vgl. Höchster Farbwerke, D. R. P. 62 950, 66 241; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**. 61. 63.

[4]) Gabriel u. Herzberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2002 [1883].

[5]) Bößneck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1520 [1885]; **19**, 366 [1886].

[6]) Weil, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3317 [1894].

[7]) Geigy & Co., D. R. P. Nr. 103 578; Chem. Centralbl. **1899**, I, 927.

[8]) Geigy & Co., D. R. P. Nr. 105 105; Chem. Centralbl. **1900**, I, 239.

[9]) Geigy & Co., D. R. P. Nr. 105 103; Chem. Centralbl. **1900**, I, 238.

[10]) Walter, D. R. P. Nr. 118 567; Chem. Centralbl. **1901**, I, 652. — Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. Nr. 108 026; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1114. — Zierold, D. R. P. Nr. 61 551; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**. 109. — Ullmann u. Frey, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 855 [1904].

[11]) Baly u. Marsden, Proc. Chem. Soc. **24**, 235 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 2108 [1908].

[12]) Sachs u. Lewin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3569 [1902]. — Sachs u. Steinert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1733 [1904]. — F. Sachs u. L. Sachs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 511, 517 [1905].

[13]) Pröscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 520 [1900/01]. — Ehrlich, Med. Woche **1901**, 15. April.

[14]) Rhode, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 161 [1905].

[15]) Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 25 [1906]. — Raciborski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1906**, 553.

[16]) Böhme, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde., I. Abt., **40**, 129 [1905].

[17]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 374 [1905].

[18]) Geigy & Co., D. R. P. 88 952; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 133.

[19]) Levinstein, Limited, D. R. P. 119 163; Chem. Centralbl. **1901**, I, 806.

Benzaldehyd-m-sulfonsäure. Bildet sich aus Benzaldehyd und Schwefelsäureanhydrid[1]), oder mit rauchender Schwefelsäure bei höchstens 50° [2]). Sehr zerfließliche Krystalle, die sich nicht an der Luft oxydieren, dagegen durch Salpetersäure zu m-Sulfobenzoesäure. Durch schmelzendes Kali entsteht m-Oxybenzoesäure.

Methylbenzaldehyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

o-Toluylsäurealdehyd. Bildet sich bei der Oxydation von o-Toluylalkohol mit Chromsäuregemisch[3]), von o-Xylol mit CrO_2Cl_2 [4]) oder mit Braunstein und Schwefelsäure[5]); durch Kochen von 1[1]-Chlor-o-xylol mit Bleinitratlösung[6]). Öl vom Siedep. 200°.

m-Toluylsäurealdehyd. Entsteht durch Oxydation von m-Xylol mit CrO_2Cl_2 [7]), mit Kaliumpersulfat[8]), auf elektrolytischem Wege[9]), oder von m-Xylylalkohol mit Chromsäuregemisch[10]); dann durch Kochen von 1[1]-Chlor-m-xylol mit Bleinitratlösung[11]). Öl vom Siedep. 199°. Besitzt benzaldehydartigen Geruch.

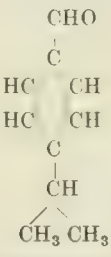
p-Toluylsäurealdehyd. Dargestellt aus Toluol durch Einleiten von CO und HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ und Kupferchlorür[12]), oder durch Einleiten von HCN und HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ [13]). Bildet sich durch Glühen von p-toluylsaurem und ameisensaurem Calcium[14]), durch Oxydation von p-Toluol mit CrO_2Cl_2 [4]) und durch elektrolytische Oxydation von p-Xylol[9]). Pfefferartig riechendes Öl vom Siedep. 204°.

p-Cuminaldehyd, Cuminol, 4-Methoäthylphenmethylal.

Mol.-Gewicht 148,10.

Zusammensetzung: 81,02% C, 8,18% H, 10,80% O.

$C_{10}H_{12}O$.



Vorkommen: Im Römischkümmelöl (destilliert aus den Samen von Cuminum Cyminum)[15]), im ätherischen Öl der Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa)[16]), im Ceylonzimtöl (Cinnamomum ceylanicum)[17]), im Boldoblätteröl (Peumus Boldus)[18]), im Cassiaöl (Acacia Farne-

[1]) Engelhardt, Jahresber. d. Chemie **1864**, 350.

[2]) Wallach u. Wüsten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 150 [1883]. — Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation, D. R. P. 25 373; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 119.

[3]) Fournier, Compt. rend. de l'Acad, des Sc. **137**, 716 [1903].

[4]) Bornemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1467 [1884].

[5]) Fournier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 635 [1901].

[6]) Raymann, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 498 [1877].

[7]) Etard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 848 [1881]. — Bornemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1464 [1884].

[8]) Moritz u. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2533 [1899].

[9]) Law u. Perkin, Faraday Lecture 25. Okt. 1904, Transactions of the Faraday Soc.

[10]) Sommer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1078 [1900].

[11]) Gundelach, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 44 [1876]. — Lauth u. Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 233 [1867].

[12]) Gattermann u. Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1623 [1897]; D. R. P. 98 706, Chem. Centralbl. **1898**, II, 951.

[13]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 99 568; Chem. Centralbl. **1899**, I, 462.

[14]) Cannizzaro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 254 [1862].

[15]) Gerhardt u. Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] **1**, 60 [1841]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 70 [1841].

[16]) Trapp, Journ. f. prakt. Chemie **74**, 428 [1858]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 386 [1858]; Archiv d. Pharmazie **231**, 212 [1893].

[17]) Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 55 [1902].

[18]) Tardy, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **19**, 132 [1904].

siana Willd.)[1]), im ätherischen Öl verschiedener Eucalyptusarten (Literaturübersicht)[2]); im ätherischen Öl von Eucalyptus crebra[3]), Eucalyptus haemastoma[4]), Eucalyptus hemiphloia[5]), Eucalyptus odorata[6]), Eucalyptus piperita[4]), Eucalyptus populifolia Hook[5]); im Myrrhenöl (Myrrha electa)[7]).

Bildung: Entsteht durch Kochen von p-Cumylchlorid mit wässeriger Bleinitratlösung[8]), durch Oxydation von p-Cymol mit Braunstein-Schwefelsäure[9]), durch Schütteln von β-Terpinen mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasser am Licht[10]).

Darstellung: Römischkümmelöl wird bis 190° destilliert, der Rückstand mit konz. Natriumbisulfitlauge geschüttelt; die gebildete Doppelverbindung wird nach 24 Stunden mit Soda oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt[11]). Isolierung aus dem Cuminöl[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach Kümmelöl riechendes Öl vom Siedep. 235,5°; Siedep. 109,5° bei 13,5 mm. Spez. Gewicht 0,9832 bei 0°, 0,9727 bei 13,4°[13]), 0,9818 bei 15°. Magnetisches Drehungsvermögen[14]). Cuminol wird von verdünnter Salpetersäure zu Cuminsäure, von Chromsäure zu Terephthalsäure oxydiert. KCN verwandelt es in polymeres Cuminoin. Durch Chlor wird wahrscheinlich Chlorcuminol gebildet; P_2O_5 reagiert unter Verharzung. Kondensation mit Aceton[15]). Durch mehrfache Destillation über $ZnCl_2$ bildet sich Cymol[16]). In Alkohollösung entsteht durch Zink und Salzsäure Hydrocuminoin und durch Zinn und Salzsäure Desoxycuminoin. Cuminol läßt sich elektrolytisch reduzieren[17]). Gibt mit Hämoglobin ein charakteristisches Spektrum[18]). Gibt mit Eiweißkörpern in Gegenwart von Ferrisulfat und Schwefelsäure (50 proz.) Farbenreaktionen[19]).

Salze: Cuminolnatrium $C_{10}H_{10}ONa$. Aus Cuminol und Natrium in Toluollösung[20]). Spaltet sich durch Wasser in Cuminol, Cuminalkohol und NaOH. — Cuminolkalium $C_{10}H_{11}OK$. Aus Cuminol und Kalium[21]). Durch Wasser tritt sofort Zerfall in Cuminol und KOH ein. — Cuminolnatriumdisulfit $C_{10}H_{12}O, NaHSO_3 + H_2O$[22]). — Cuminolglykose $C_{10}H_{12}O, C_6H_{12}O_6$[23]).

Cuminylidendimethylacetal $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$. Aus Cuminol und salzsaurem Formiminomethyläther in kaltem Methylalkohol[24]).

Cumylendiacetat $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOCH_3)_2$. Durch Umsetzung von Cumylenchlorid mit Silberacetat[25]). Krystalle.

Cumylendibenzoat $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOC_6H_5)_2$[26]). Nadeln vom Schmelzp. 88°, die nicht unzersetzt flüchtig sind.

Hydrocuminamid $(C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C)_3N_2$. Dargestellt aus Cuminol und NH_3 unter Druck[27]). Nadeln vom Schmelzp. 65°. Löslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkohol.

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1903**, 16; April **1904**, 23.
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1903**, 28.
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1909**, 45, 46.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1888**, 20.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1893**, 28.
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1888**, 19.
[7]) Lewinsohn, Inaug.-Diss. Berlin 1906; Archiv d. Pharmazie **244**, 412 [1906]. — v. Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **245**, 437 [1907].
[8]) Errera, Gazzetta chimica ital. **14**, 278 [1884].
[9]) Fournier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 635 [1902].
[10]) Wallach, Nachrichten d. Königl. Gesellschaft d. Wissensch. Göttingen **1908**, 264; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **362**, 285 [1908].
[11]) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 67 [1854].
[12]) v. Heyden, D. R. P. 124229; Chem. Centralbl. **1901**, II, 903.
[13]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 319 [1855].
[14]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1242 [1896].
[15]) Lippmann u. Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1626 [1905].
[16]) Luginin, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 351.
[17]) Law, Journ. Chem. Soc. **89**, 1512 [1906].
[18]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
[19]) Reichl, Monatshefte f. Chemie **11**, 155 [1890].
[20]) Church, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 300 [1863].
[21]) Gerhardt u. Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 70 [1841].
[22]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 275 [1851].
[23]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 22 [1888].
[24]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1015 [1898].
[25]) Sieveking, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 258 [1858].
[26]) Tüttschew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 368 [1859].
[27]) Uebel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 304 [1888]. — Borodin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1253 [1873].

Cuminalmethylamin $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_3$. Aus Cuminol und Methylamin[1]). Eigentümlich riechendes Öl vom Siedep. 122° bei 14 mm. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Cuminalanilin $C_3H_7 \cdot C_6H_4CH : N \cdot C_6H_5$[2]). Gelbes Öl vom Siedep. 206—207° bei 15 mm.

Cumindiureid $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Durch längeres Stehen einer alkoholischen Lösung von Cuminol und Harnstoff[3]). Krystalle vom Schmelzp. 175—176°.

Cumylendiacetamid $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHCOCH_3)_2$. Aus Cuminol und Acetamid bei 170—180°[4]). Nadeln, bei 212° schmelzend. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in kaltem.

Cumylendibenzamid $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHCOC_6H_5)_2$. Durch Erhitzen von Cuminol und Benzamid[4]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 224°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Cuminsemicarbazon $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHCONH_2$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 201—202°[5]), 210—211°[6]).

Cuminphenylhydrazon $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$[7]). Aus dem Azin durch Phenylhydrazin[8]). Schmelzp. 126—127°.

Cuminazin. Aus Cuminol mit Hydrazinsulfat und Soda[8]). Glänzende gelbe Blättchen vom Schmelzp. 109—110°.

Cuminaldoxim $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : NOH$. α-anti-Verbindung: Aus Cuminol und Hydroxylamin[9]). Krystalle aus Alkohol[10]) vom Schmelzp. 58°. Nicht unzersetzt destillierbar. In heißem Wasser schwer löslich; wird durch HCl-Gas in die β-Modifikation übergeführt. — β-syn-Verbindung: Aus α-Cuminaldoxim in Äther entsteht durch HCl-Gas das Hydrochlorid[11]). Prismen aus Äther. Schmelzp. 112°. Leicht löslich in Äther.

Nitrocuminol $C_3H_7 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$.

o-Nitrocuminaldehyd. Aus o-Nitrocumenylacrylsäure durch Chamäleonlösung[12]). Gibt mit Natronlauge einen blauen Farbstoff.

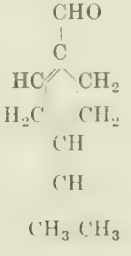
m-Nitrocuminaldehyd. Aus Cuminol durch Salpeter-Schwefelsäure[13]). Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 54°.

Tetrahydrocuminaldehyd, Phellandral.

Mol.-Gewicht 152,13.

Zusammensetzung: 79,40% C, 10,59% H, 10,01% O.

$C_{10}H_{16}O$.



[1]) Schwabbauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 413 [1902].
[2]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2615, Anm. [1898].
[3]) Biginelli, Gazzetta chimica ital. **23**, I, 372 [1893].
[4]) Raab, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1150 [1875].
[5]) Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 55 [1902].
[6]) Gildemeister, Die ätherischen Öle. Leipzig 1910. **1**, 440.
[7]) Rudolph, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 101 [1888].
[8]) Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].
[9]) Westenberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2994 [1883].
[10]) Lewinsohn, Archiv d. Pharmazie **244**, 415 [1906].
[11]) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2175 [1890].
[12]) Einhorn u. Heß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2019 [1884].
[13]) Lippmann u. Strecker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 76 [1879]. — Widmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 167 [1882].

Vorkommen: Findet sich in geringer Menge im Cuminöl (Cuminum Cyminum L.)[1].

Bildung: Bei der Oxydation von β-Phellandren mit 1 proz. Permanganatlösung unter Eiskühlung entsteht ein Glykol, das beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Phellandral übergeht[2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl, das ähnlich, aber angenehmer als Cuminaldehyd riecht, vom Siedep. 220—230°. Siedep. 89° bei 5 mm. Spez. Gewicht 0,9445 bei 15°. $[\alpha]_D = -36\,30'$; $nD_{D_{20}} = 1,4911$[3]). Der Aldehyd oxydiert sich leicht an der Luft oder durch Silberoxyd, wobei er in die entsprechende Säure vom Schmelzp. 144—145° übergeht; mit $KMnO_4$ entsteht hauptsächlich eine zweibasische Säure $C_9H_{16}O_4$ vom Schmelzp. 70—72°[2]).

Phellandraloxim $C_{10}H_{16} = NOH$ bildet sich in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin. Sechsseitige Tafeln aus Äther und Ligroin, die bei 87—88° schmelzen[3]).

Phellandralsemicarbazon $C_{10}H_{16} = N - NHCONH_2$. Aus Semicarbazidchlorhydrat und dem Aldehyd[2])[3]). Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzp. 202—204°.

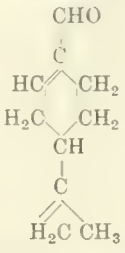
Phellandralphenylhydrazon $C_{10}H_{16} : N - NH - C_6H_5$[3]). Krystalle vom Schmelzp. 167—168°.

Perillaaldehyd, 1-Methyl-4-isopropenylhexen-1-al-1[1].

Mol.-Gewicht 150,11.

Zusammensetzung: 79,94% C, 9,40% H, 10,66% O.

$C_{10}H_{14}O$.



Vorkommen: Perillaaldehyd findet sich im ätherischen Öl von Perilla nankinense Decne (Perilla arguta Benth.; Ocimum crispum Thumb.)[4]).

Darstellung: Das ätherische Öl wird mit Natriumbisulfit geschüttelt; nach mehrfachem Ausäthern wird daraus Aldehyd der wässerigen Natriumsulfitlösung mit Wasserdampf ausgeblasen und mit Äther ausgeschüttelt[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 91° bei 4,5 mm; 104—105° bei 10 mm; 235—237° bei 750 mm. Spez. Gewicht 0,9685 bei 15°[4]); 0,9617 bei 18°[5]); 0,9645 bei 20°[4]). $[\alpha]_D = -146°$. $n_{D_{20^0}} = 1,50693$. Molekularrefraktion 46,40. Wird mit aufgeschlämmtem Silberoxyd oder Chromsäurelösung zur entsprechenden Säure oxydiert; diese ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol krystallisiert die Säure in farblosen Schüppchen vom Schmelzp. 130°. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei Wasserbadtemperatur bildet sich der zugehörige Alkohol vom Siedep. 119—121° bei 11 mm.

Perillaaldoxim $C_3H_5 \cdot C_6H_8 \cdot CH = NOH$[4])[6]). Krystalle vom Schmelzp. 102°. Siedep. 147—148° bei 12 mm. Dreht das polarisierte Licht nach links.

Perillaaldehydphenylhydrazon $C_3H_5 \cdot C_6H_8 \cdot CH = N - NH - C_6H_5$[4]). Schmelzp. 107,5°.

Perillaaldehydsemicarbazon $C_3H_5 \cdot C_6H_8 \cdot CH = N - NH - CO - NH_2$[5]). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 199—200°.

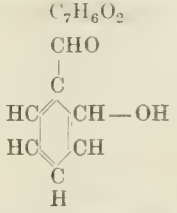
[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1909**, 37.
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **340**, 13 [1905].
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1904**, 91.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1910**, 136.
[5]) Semmler u. Zaar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 53 [1911].
[6]) Semmler u. Zaar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 55 [1911].

Salicylaldehyd, o-Oxybenzaldehyd, 2-Phenolmethylal.

Mol.-Gewicht 122,05.

Zusammensetzung: 68,82% C, 4,96% H, 26,22% O.

$C_7H_6O_2$



Vorkommen: Im ätherischen Öl von Spiraea ulmaria (Spiraeaöl, Umarsäure)[1]; im Kraut und dem Wurzelstocke mehrerer Spiraeaarten (Spiraea digitata, Sp. lobata, Sp. filipendula)[2]; in den Stengeln und der Wurzel von Crepis foetida[3]; in Cordia asperrima D. C.[4]; im Warzensekret von Chrysomela populi; in den Blättern von Homalium tomentosum[5]). In den Larven von Chrysomela populi[6]).

Bildung: Entsteht aus Salicin und Saligenin durch Oxydation[7]), bei trockner Destillation von Chinasäure[8]); aus Phenol, Natronlauge und Chloroform[9]); durch Pilzspaltung aus Salicin und Helicin[10]). Durch Reduktion von salicylsaurem Natrium in Gegenwart von Borsäure mittels Natriumamalgam[11]) auf elektrolytischem Wege[12]).

Darstellung: Wird durch Oxydation von Salicin mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure dargestellt, mit darauffolgender Destillation, wobei die Konzentration immer gleichbleibend erhalten wird[13]). 100 T. Phenol werden mit 900 T. 33proz. Natronlauge und 600 T. H_2O auf 50—60 erwärmt und dann langsam mit 200 T. Chloroform versetzt. Nach 6stündigem Kochen wird unverändertes Chloroform abdestilliert, angesäuert und mit Dampf ausgeblasen; die Reinigung erfolgt über die Bisulfitverbindung[14]).

Physiologische Eigenschaften: Salicylaldehyd wirkt stark reizend auf die Schleimhäute[15])[16]); verursacht starke Unruhe und ruft bei Hunden und Fröschen hauptsächlich Paralyse hervor[17]). Nach Gabe per os wird er zum größten Teil unverändert durch den Harn ausgeschieden (Mensch)[18]). Nach Verfütterung sowohl des freien Aldehyds[19]) als auch in Form seines Na-Salzes tritt bei Kaninchen Salicylsäure im Harn auf[19])[20]), im Harn sind keine Spuren

[1]) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **29**, 306 [1839]. — Pagenstecher, Berzelius' Jahresber. **18**, 336 [1839]; Repertorium d. Pharmazie **29**, 337; **51**, 364. — Ettling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 247 [1840]. — Löwig, Berzelius' Jahresber. **20**, 355 [1841]. — Duyl, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **4**, 206 [1896].

[2]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **83**, 175 [1852].

[3]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 374 [1854].

[4]) v. Romburgh, Buitenzorg **1898**, 29.

[5]) Gildemeister, Die ätherischen Öle. Leipzig 1910. **1**, 442.

[6]) Pelouze, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **43**, 123.

[7]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 153 [1839].

[8]) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 146 [1844].

[9]) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 824 [1876].

[10]) Gérard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1893**, 651. — Puriewitsch, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1897**, 686; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **16**, 368 [1898]. — Laborde, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 1 [1897]. — Brunstein, Beihefte z. botan. Centralbl. **10**, 1 [1901]. — Schäffer, Inaug.-Diss. Erlangen 1901. S. 15.

[11]) Weil, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4147 [1908].

[12]) Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4148 [1908]. — Weil, D. R. P. 196 239; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1504.

[13]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 193 [1869]; **210**, 115 [1881].

[14]) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 824 [1876].

[15]) Hannon, Bulletin Thérap. **1851**, 481. — Falck u. Cannst, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **5**, 128 [1852].

[16]) Wöhler u. Frerichs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 336 [1848].

[17]) Salkowski, Virchows Archiv **157**, 416 [1899]. — Modica, Annali di Chim. e di Farmacol. **26**, 289 [1896].

[18]) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 68 [1906].

[19]) Marmé, Nachr. d. Königl. Akad. d. Wissensch. Göttingen **1878**, 373.

[20]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 11 [1910].

von Hippursäure zu finden (Hund)[1]. Per os verabreicht kann er beim Hund Erbrechen bewirken[2]. Nach Injektionen tritt starke Pulsbeschleunigung, verlangsamte Atmung, Zittern und Krämpfe, schließlich Exitus ein, bei Injektionen des Na-Salzes schwere Vergiftungserscheinungen (Hund) beobachtet[2]. Bei Diabetes melitus wird der Salicylaldehyd im Organismus verbrannt[3]. Beeinflussung des Oxydationsvorganges im Organismus[4]. Salicylaldehyd wirkt noch in einer Konzentration von 0,1% sicher entwicklungs- und fäulnishemmend (**Salkowski**); über die antiseptische Wirkung (**Modica**)[5].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Angenehm riechendes Öl, das bei —20° zu großen Krystallen erstarrt. Siedep. 197°. Spez. Gewicht $D_{13,5^\circ}$ = 1,1731; D_{15} = 1,1698; D_4^4 = 1,1626; $D_1^{...}$ = 1,1530; $D_{...}$ = 1,1461. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 796,6 Cal.[6] Dielektrizitätskonstante[7], elektrische Leitfähigkeit[8], elektrische Absorption[9], elektrische Doppelbrechung[10]; magnetisches Drehungsvermögen[11]; Lösungs- und Neutralisationswärme 8,0 Cal., kryoskopisches[12] und spektroskopisches[13] Verhalten. Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein und Poirrierblau als einbasische Säure, gegen Helianthin neutral[14]. Salicylaldehyd ist ziemlich löslich in Wasser, mit Wasserdampf flüchtig; mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Reduziert nicht **Fehling**sche Lösung[15], wird durch $FeCl_3$ in wässeriger Lösung intensiv rotviolett gefärbt. Wird von Vanillin-Salzsäure rot gefärbt[16]. In kalter konz. Schwefelsäure mit orangeroter, grünstichiger Farbe löslich; beim Erwärmen wird unter dunkelroter Färbung CO abgespalten[17]. Ruft mit höheren Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure Farbreaktionen hervor[18]. Kann als Reagens auf Fuselöl im Weingeist dienen[19]. Gibt mit Eiweißkörpern in Gegenwart von Ferrisulfat und Schwefelsäure (50 proz.) Farbreaktionen[20]. Gibt mit Hämoglobin ein charakteristisches Spektrum[21]. Durch Oxydation entsteht Salicylsäure und durch Reduktion mit Natriumamalgam Saligenin[22]. Wird in Nitrobenzollösung durch das Licht zu Salicylsäure oxydiert[23]. Oxydation mit Auszügen von Pferde- und Kalbsleber[24], mit Lebergeweben vom Schwein und Rind („Aldehydmutase")[25]; Oxydation durch tierische Organe kann colorimetrisch durch $FeCl_3$ bestimmt werden[26]. Oxydation zu Salicylsäure durch Pflanzenenzyme[27],

1) Wöhler u. Frerichs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 336 [1848].
2) Marmé, Nachr. d. Königl. Akad. d. Wissensch. Göttingen **1878**, 373.
3) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 68 [1906].
4) Baer u. Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 441 [1910].
5) Salkowski, Virchows Archiv **157**, 416 [1899]. — Modica, Annali di Chim. e di Farmacol. **26**, 289 [1896].
6) Delépine u. Rivals, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 520 [1899]. — Berthelot u. Rivals, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 33 [1896].
7) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 103 [1903].
8) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 129 [1906].
9) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
10) Leiser, Abhandl. d. Deutsch. Bunsengesellschaft **1910**, Nr. 4.
11) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1243 [1896].
12) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 300 [1899].
13) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
14) Astruc u. Murco, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 943 [1900].
15) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1950 [1881].
16) Hartwich u. Winchel, Archiv d. Pharmazie **242**, 462 [1904].
17) Bistrzycki u. Fellmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 772 [1910].
18) Fellenberg, Mitteil. a. d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene, veröffentl. vom Schweizer. Gesundheitsamt **1**, 311 [1910].
19) Komarowsky, Chem.-Ztg. **27**, 807 [1903].
20) Reichl, Monatshefte f. Chemie **11**, 155 [1890].
21) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
22) Beilstein u. Reinecke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 179 [1863].
23) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 375 [1905].
24) Abelous u. Aloy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1573 [1903]. — Medwedew, Archiv f. d. ges. Physiol. **74**, 193 [1899]. — Vgl. Abelous u. Biarnès, Archiv d. Physiol. **27**, 239 [1896]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 94, 262 [1896]. — Pfaundler, Jahresber. f. Kinderheilk. **54**, 246 [1901].
25) Parnass, Biochem. Zeitschr. **28**, 280 [1910].
26) Salkowski, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **32**, 913 [1895]; Virchows Archiv **147**, 1 [1897].
27) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 288, 379 [1888].

durch Kartoffelsaft[1]). Trennung von Salicylaldehyd und Salicylsäure[2]). Läßt sich elektrolytisch reduzieren[3]). Verbindungen mit Alkalibisulfiten[4]). NH_3 und Alkoholbasen reagieren unter H_2O-Abspaltung. Mit Halogen werden Substitutionsprodukte erhalten; Säureradikale sind nur durch Säureanhydride einführbar. Phosgen in eine Lösung von Salicylaldehyd in Pyridin geleitet, bildet Disalicylaldehyd[5]). Kondensiert sich mit Aceton[6]).

Salze des Salicylaldehyds:[7]) $C_7H_5O_2 \cdot Na + C_7H_6O_2 + {}^1/_2\,H_2O$ und $C_7H_5O_2 \cdot Na$[8]); hellgelbes Pulver, das sich sehr leicht an der Luft schwärzt. — $C_7H_5O_2 \cdot K + C_7H_6O_2$ und $C_7H_5O_2 \cdot K + H_2O$[9]), gelbe Blättchen, die an der Luft leicht schwarz werden. — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2\,H_2O$; in kaltem Wasser wenig lösliche gelbe Nadeln[7]). — $C_6H_4 \cdot CHO(OAlCl_2)$, aus dem Aldehyd, $AlCl_3$ und CS_2[10]); Wasser zerlegt die Verbindung wieder. — $C_7H_5O_2(PbOH)$ aus Salicylaldehyd, Bleiacetat und NH_3 (Ettling)[7]). — $(C_7H_5O_2)_2Cu$, aus Kupferacetat und alkoholischer Aldehydlösung (Ettling)[7]); bräunlichgrüne, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle. — $(C_7H_5O_2)_3Fe$, dunkelbraune Prismen[11]).

Essigsaurer Salicylaldehyd $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOCH_3)_2$. Aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 150°[12]). Tafeln aus Alkohol vom Schmelzp. 103—104°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem, unlöslich in Wasser. Kalte wässerige Kalilauge wirkt nicht ein.

Dithiosalicylaldehyd[13]). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 103,5°.

Trithiosalicylaldehyd $(HOC_6H_4 \cdot CHS)_3$. Durch Einleiten von H_2S in ein Gemisch von Salicylaldehyd, alkoholischer Salzsäure und Alkohol bei —10° bis —12°[14]). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 210°. Fast unlöslich in Benzol.

o-Oxybenzylidenthioglykolsäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(SCH_2COOH)_2$. Durch Einwirkung von Chlorzink auf Salicylaldehyd und Thioglykolsäure[15]). Krystalle aus Wasser. Schmelzp. 147—148°. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroin; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Hydrosalicylamid (Salicylimid) $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : [NH = CH \cdot C_6H_4 \cdot O]_2$. Bildet sich aus Salicylaldehyd und wässerigem Ammoniak in Gegenwart von Alkohol[16]). Gelbe Krystalle. Schmelzp. 156°[17]); 167°[18]). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit starken Säuren oder konz. Kalilauge in die Komponenten; wird durch kalte verdünnte Säuren und Alkalien zersetzt[18]).

Methylimid des Salicylaldehyds $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—CH_3$. Entsteht aus Methylamin und Salicylaldehyd[19]). Gelbes Öl vom Siedep. 229°, das mit kalten Säuren und Alkalien zerfällt.

o-Oxybenzalanilin $HO \cdot C_6H_4CH = N—C_6H_5$. Aus Anilin und Salicylaldehyd durch Erwärmen[20]). Hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 51°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[1]) Abelous, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 997 [1904].
[2]) Dony u. Duuren, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 537.
[3]) Law, Proc. Chem. Soc. **22**, 237 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1512 [1906].
[4]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 193 [1853].
[5]) Einhorn u. Haas, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3630 [1905].
[6]) Lippmann u. Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1629 [1905]. — Störmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1711 [1897]. — Fabinyi, D. R. P. 110 520, 110 521; Chem. Centralbl. **1900**, II, 301, 302.
[7]) Ettling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 247 [1840]. — Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 153 [1839].
[8]) Cajar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2804 [1898]. — Michael, Amer. Chem. Journ. **1**, 309 [1879/80]. — Helbig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **77**, 366 [1908].
[9]) Rivals, Annales de Chim. et de Phys. [7] **12**, 556 [1897].
[10]) Perrier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1184 [1897].
[11]) Hopfgartner, Monatshefte f. Chemie **29**, 699 [1908].
[12]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 371 [1868].
[13]) Manchot u. Jahn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 322 [1906].
[14]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 343 [1893].
[15]) Bongartz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 480 [1888].
[16]) Ettling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 261 [1840].
[17]) Paal u. Senninger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1801 [1894]. — Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1271 [1877].
[18]) Delépine u. Rivals, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 941 [1899].
[19]) Dennstedt u. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1553 [1888].
[20]) Schischkow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 373 [1857]. — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 194 [1869].

o-Oxybenzalnaphthylamin (β) $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—C_{10}H_7$. Bildet sich aus Salicylaldehyd und β-Naphthylamin[1]). Rotgelbe Prismen und Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 121°. Löslich in Alkohol, Ligroin, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Äther.

Salicyldiureid $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CONH_2)_2 + H_2O$. Aus Harnstoff und Salicylaldehyd[2]). Kleine Krystalle. Verliert im Vakuum das Krystallwasser und wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in die Bestandteile zerlegt. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

o-Oxybenzalazin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—N = CH \cdot C_6H_4OH$. Durch Vermischen von Salicylaldehyd mit wässerigem Hydrazinsulfat[3]); aus Salicylaldehydsemicarbazon[4]), o-Oxybenzalaminoguanidin[5]) oder Salicylhydrazon[6]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 213°. Leicht löslich in kochendem Chloroform. Sublimierbar.

o-Oxybenzalhydrazin $HO \cdot C_6H_4CH = N—NH_2$. Wird dargestellt aus Salicylaldehyd, 50 proz. wässeriger Hydrazinhydratlösung und abs. Alkohol[6]). Blätter aus Alkohol. Schmelzp. 96°. In kalter verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe löslich; leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Salicylaldehydphenylhydrazon $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—NH—C_6H_5$. Bildet sich aus Salicylaldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung[7]); aus Helicinphenylhydrazon durch Emulsin[8]). Nadeln vom Schmelzp. 143—144°. Siedep. 234° bei 28 mm. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$. Rötet sich schwach am Licht.

Salicylaldehydmethylphenylhydrazon $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—N(CH_3)—C_6H_5$[9]). Nadeln vom Schmelzp. 71°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., unlöslich in Wasser. Löst sich mit gelber Farbe in alkoholischem Kali. Findet unter dem Namen „Agathin" therapeutische Verwendung.

Salicylaldoxim $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = NOH$. Dargestellt aus Hydroxylaminsalz, Soda und Salicylaldehyd[10]). Krystalle vom Schmelzp. 55°[11]), 57°. Nicht destillierbar; zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in die Komponenten. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol. Bewirkt bei Hunden und Fröschen Erregungserscheinungen, bei starker Vergiftung Paralyse[12]).

Salicylaldehydmethyläther $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Aus Salicylaldehydnatrium, Jodmethyl und Methylalkohol durch Erhitzen[13]); aus Salicylaldehyd, Jodmethyl und Silberoxyd[14]), mit Dimethylsulfat und Natronlauge[15]) oder Kalilauge[16]). Prismen vom Schmelzp. 35° und Siedep. 238°[16]); 243—244°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform.

Salicylaldehydäthyläther $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Aus Salicylaldehyd, Jodäthyl und Kali[17]); aus äthyläthersalicylsaurem Calcium durch Glühen[18]). Schmelzp. 6—7°[19]), 20—22°[20]); Siedep. 247—249°. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.

[1]) Emmerich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 351 [1887].
[2]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 199 [1869].
[3]) Curtius u. Jay, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 48 [1889].
[4]) Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4299 [1901].
[5]) Thiele u. Bihan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 303 [1898].
[6]) Cajar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2807 [1898].
[7]) Rössing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 3094 [1884]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 575 [1884]; **30**, 1243 [1897]. — Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2289 [1894].
[8]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1660 [1885].
[9]) Labhardt u. Zembrzuski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3061 [1899]. — Roos, D. R. P. 68 176, 74 691, 76 248; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 843, 844; **4**, 1157.
[10]) Lach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1782 [1883].
[11]) Conduché, Annales de Chim. et de Phys. [8] **13**, 5 [1908].
[12]) Modica, Annali di Chim. e di Farmacol. **26**, 289 [1896].
[13]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 302 [1868].
[14]) Irvine, Journ. Chem. Soc. **79**, 669 [1901].
[15]) Kostanecki u. Katschalowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2346 [1904].
[16]) Hell u. Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1676 [1905]
[17]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 306 [1868].
[18]) Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 8 [1877].
[19]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 551 [1889].
[20]) Löw, Monatshefte f. Chemie **12**, 396 [1891].

Salicylaldehydbenzyläther $C_6H_5CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ [1]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 46°. Siedep. 196° bei 13 mm [2]). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol.

o-Aldehydophenylkohlensäureäthylester $C_2H_5CO_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Bildet sich aus Chlorkohlensäureäthylester und Salicylaldehydnatrium [3]). Dickflüssiges Öl vom Siedep. 197° bei 90 mm. Reduziert ammoniakalische Silberlösung; löst sich nicht in Wasser. Reizt die Schleimhäute äußerst heftig.

o-Aldehydophenoxyessigsäure $HOOC \cdot CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Dargestellt aus Salicylaldehyd und Monochloressigsäure in Gegenwart von NaOH [4]). Gelbe Blätter aus Wasser. Schmelzp. 132°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; schwerer in Benzol und Chloroform. Reduziert Fehlingsche Lösung.

Acetylsalicylaldehyd $CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Aus Salicylaldehydnatrium und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Äther [1]); aus Salicylaldehyd und Acetylchlorid [5]). Krystalle vom Schmelzp. 37°. Siedep. 253° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Durch alkoholisches Kali tritt Spaltung ein.

Benzoylsalicylaldehyd $C_6H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Aus Benzoylchlorid und Salicylaldehydnatrium [6]). In Alkohol und Äther leicht lösliches dickes Öl, das oberhalb 360° siedet.

5-Chlorsalicylaldehyd $HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Bildet sich durch Chlorierung von Salicylaldehyd [7]), durch Oxydation von Chlorsaligenin [8]), aus Salicylaldehyd und SO_2Cl_2 [9]). Tafeln vom Schmelzp. 98°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. Konstitution [8]).

5-Bromsalicylaldehyd $HO \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. Entsteht aus Salicylaldehyd durch Einwirkung von Brom [10]), von Phosphorpentabromid [11]); aus Disalicylaldehyd durch Brom [12]); durch Oxydation von Bromsaligenin [13]). Blättchen aus Äther vom Schmelzp. 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

5-Jodsalicylaldehyd $HO \cdot C_6H_3J \cdot CHO$. Durch Oxydation von Jodsalicin oder 5-Jodsaligenin [14]). Schmelzp. 102°. Beim Jodieren von Salicylaldehyd entsteht eine Verbindung vom Schmelzp. 52—55° [15]).

Nitrosalicylaldehyd $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. Beim Nitrieren von Salicylaldehyd, in der Kälte in Gegenwart von Eisessig [16]), oder in der Siedehitze [17]) entstehen nebeneinander 3-Nitro- und 5-Nitrosalicylaldehyd. Die Trennung erfolgt über die $NaHSO_3$-Verbindungen [18]). Chromsäure oxydiert zu den entsprechenden Nitrosalicylsäuren.

3-Nitrosalicylaldehyd. Nadeln vom Schmelzp. 109—110°.

5-Nitrosalicylaldehyd. Nadeln vom Schmelzp. 126°.

Salicylaldehydsulfosäure-(5) $HO \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CHO$. Aus o-Oxybenzanilinsulfonsäure durch Ätzbaryt oder Soda [19]). Sirup, der durch Silberoxyd zu Sulfosalicylsäure oxydierbar ist.

[1]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 203 [1868].
[2]) Auwers u. Walker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3041 [1898].
[3]) Cajar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2804 [1898].
[4]) Rössing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2990 [1884]. — Cajar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2809 [1898].
[5]) Rivals, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 369 [1897].
[6]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 297 [1868].
[7]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 169 [1839]. — Löwig, Berzelius' Jahresber. **20**, 311 [1841].
[8]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 547 [1897].
[9]) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 235 [1898].
[10]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 171 [1839]. — Löwig, Annalen d. Physik u. Chemie **46**, 57 [1839]. — Heerlein, Berzelius' Jahresber. **25**, 484 [1846].
[11]) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 275 [1869].
[12]) Bradley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1135 [1889].
[13]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 554 [1897].
[14]) Visser, Archiv d. Pharmazie **235**, 544 [1897].
[15]) Seidel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 116 [1899].
[16]) Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1928 [1887].
[17]) Mazzara, Jahresber. d. Chemie **1876**, 488. — Löwig, Berzelius' Jahresber. **20**, 314 [1841] — Brigel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 169 [1865].
[18]) Täge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2109 [1887]. — Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 96 [1853].
[19]) Blau, Monatshefte f. Chemie **18**, 132 [1897].

m-Oxybenzaldehyd

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

m-Oxybenzaldehyd wird dargestellt durch Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinnchlorür, dann wird diazotiert und mit Wasser verkocht[1]). Bildet sich durch Reduktion von m-Nitrobenzoesäure mit Natriumamalgam[2]) oder durch Hydrolyse von Salnigrin[3]). Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 108°. Siedep. 240°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser; unlöslich in Ligroin. $FeCl_3$ erzeugt eine schwache Färbung der wässerigen Lösung; Bleizucker gibt einen Niederschlag. Beeinflussung der Oxydationsvorgänge im Organismus durch den Aldehyd[4]).

Trithiometaoxybenzaldehyd $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CHS)_3$[5]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 212°.

m-Oxybenzaldoxim $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = NOH$[6]). Nadeln aus Benzol, schmelzen bei 87,5°. Unlöslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

m-Oxybenzaldehydmethyläther $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$[7]). Flüssigkeit vom Siedep. 230°. Bildet eine schwer lösliche $NaHSO_3$-Verbindung.

m-Oxybenzaldehydäthyläther $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Aus m-Oxybenzaldehyd, KOH und Jodäthyl bei 100°[8]). Gelbes Öl vom Siedep. 245,5°.

Nitro-m-oxybenzaldehyd $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$[9]). Beim Nitrieren von m-Oxybenzaldehyd entstehen zwei Isomere, die durch Extraktion mit Chloroform getrennt werden können.

2-Nitro-m-oxybenzaldehyd. Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 128°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Wasser.

6-Nitro-m-oxybenzaldehyd. Nadeln vom Schmelzp. 166°. Sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform, leichter in Ligroin.

m-Oxybenzaldehyd-4-sulfonsäure $HO \cdot C_6H_3(SO_3H)CHO$[10]).

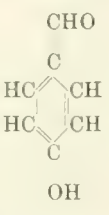
m-Oxybenzaldehyd-6-sulfonsäure $HO \cdot C_6H_3(SO_3H)CHO$. Durch Sulfurieren von m-Oxybenzalanilin und nachheriges Spalten[11]).

p-Oxybenzaldehyd, 4-Phenolmethylal.

Mol.-Gewicht 122,05.

Zusammensetzung: 68,82% C, 4,96% H, 26,22% O.

$C_7H_6O_2$.



[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2045 [1882].
[2]) Sandmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 969 [1881].
[3]) Jowett, Journ. Chem. Soc. **77**, 707 [1900].
[4]) Baer u. Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 441 [1910].
[5]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 346 [1893].
[6]) Clemm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 827 [1891]. — Dollfuß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1924 [1892].
[7]) Tiemann u. Ludwig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2048 [1882].
[8]) Werner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2001 [1895].
[9]) Pschorr u. Seidel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4000 [1901]. — Tiemann u. Ludwig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2052, 3052 [1882].
[10]) E. u. H. Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 381 [1897]; D. R. P. 64 736; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 157.
[11]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 105 006; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **5**, 137.

Vorkommen: Findet sich im Harz von Xanthorrea hastilis und australis[1]), im gelben und roten Xanthorreaharz[2]).

Bildung: Entsteht neben Salicylaldehyd aus Phenol, Chloroform und Natronlauge durch Erwärmen[3]); aus Phenol, Formaldehyd und p-Toluylhydroxylamin-m-sulfonsäure und Spaltung des Kondensationsproduktes[4]); aus p-Oxyphenylglyoxylsäure durch Erhitzen mit Dimethylanilin[5]). Aus dem Dhurrin von Sorghum vulgare durch Enzyme[6]).

Darstellung: In wässerige Phenolnatriumlösung, auf 50—60° erwärmt, wird Chloroform eingetragen, dann $^1/_2$ Stunde gekocht. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird Phenol und Salicylaldehyd abdestilliert; dem Rückstand wird p-Oxybenzaldehyd durch Äther entzogen[7]). Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ein Gemisch von Phenol, wasserfreier Blausäure, Benzol und $AlCl_3$ bei etwa 40° [8]). Durch Diazotierung von p-Aminobenzaldehyd in salzsaurer Lösung[9]) und durch Kochen von p-Oxybenzaldehydtriacetat mit Säuren[10]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Verfütterung von p-Oxybenzaldehyd an Katzen erscheint im Harn p-Oxyhippursäure und p-Oxybenzoesäure[11]); beeinflußt die Oxydationsvorgänge im Organismus[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aromatisch riechende Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Sublimiert ohne Zersetzung. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 793,3 Cal.[13]). Lösungs- und Neutralisationswärme (durch NaOH) 9,3 Cal.[14]). Kryoskopisches Verhalten[15]). Durch $FeCl_3$ wird die wässerige Lösung schwach violett gefärbt. Vanillin-Salzsäure gibt eine Rotfärbung[16]). Mit Hämoglobin tritt kein sonst für Aldehyde charakteristisches Spektrum auf[17]). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° wird CO abgespalten und die anfangs farblose Lösung wird braunrot[18]). Mit Bleizucker entsteht keine Fällung. Verhält sich beim Titrieren wie Salicylaldehyd[19]). Addiert Bromwasserstoff[20]). Verbindungen mit p-Naphthol und Vanillin[21]). Bildet leicht p-Oxybenzoesäure beim Schmelzen mit Kali, flüssige Oxydationsmittel wirken dagegen nur träge ein. Durch Essigsäure und Zinkstaub in der Siedehitze bildet sich p-Kresol[22]); durch Eisessig und Zinkstaub entsteht Isodioxyhydrobenzoindiacetat. Durch $ZnCl_2$ resultiert ein Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_3$. Farbstoffe aus p-Oxybenzaldehyd, Phenol und Schwefelsäure[23]). Kann als Reagens auf Fuselöl im Weingeist dienen[24]).

Trithio-p-oxybenzaldehyd $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CHS)_3$ [25]). Nadeln aus Alkohol, die bei 215° unter Bräunung schmelzen. In kaltem Benzol fast unlöslich.

---

[1]) Bamberger, Monatshefte f. Chemie **14**, 339 [1893].
[2]) Tschirch u. Hildebrand, Archiv d. Pharmazie **234**, 703 [1896].
[3]) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 824 [1876].
[4]) Geigy & Co., D. R. P. 105 798; Chem. Centralbl. **1900**, I, 523.
[5]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 948 [1897].
[6]) Dunstan u. Henry, Chem. News **85**, 301 [1902].
[7]) Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 63 [1877].
[8]) Gattermann u. Berschelmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1766 [1898]; D. R. P. 101 333; Chem. Centralbl. **1899**, I, 960.
[9]) Walther u. Bretschneider, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 538 [1898].
[10]) Thiele u. Winter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 357 [1900].
[11]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 11 [1910].
[12]) Baer u. Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 441 [1910].
[13]) Delépine u. Rivals, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 521 [1899].
[14]) Werner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 410 [1885]. — Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 173 [1886].
[15]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 300 [1899]; **32**, 48 [1900].
[16]) Hartwich u. Winckel, Archiv d. Pharmazie **242**, 462 [1904].
[17]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
[18]) Bistrzycki u. Fellmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 772 [1910].
[19]) Astruc u. Murco, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 943 [1900].
[20]) Zincke u. Mühlhausen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 758 [1905].
[21]) Rogow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 315 [1905].
[22]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3170 [1891].
[23]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1437 [1878]. — Zulkowsky, Monatshefte f. Chemie **5**, 115 [1884].
[24]) Komarowsky, Chem.-Ztg. **27**, 807 [1903].
[25]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 349 [1899]. — Wörner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 140 [1896].

NH_3-Verbindung $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO, NH_3$. Entsteht durch Absorption von 1 Mol. Ammoniak, das beim Verdampfen wieder verloren wird[1]).

p-Oxybenzaldehydanilid $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$[1][2]). Hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 190—191°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

p-Oxybenzyliden-β-naphthylamin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_{10}H_7$[3]). Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 220°.

p-Oxybenzaldoxim $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = NOH + x\,H_2O$. Aus p-Oxybenzaldehyd durch Hydroxylamin[4]). Das wasserfreie Oxim[5]) schmilzt bei 112°; das wasserhaltige, aus Benzol + Ligroin bei 72—73°.

p-Oxybenzaldazin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—N = CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Bildet sich mit Hydrazinsulfat und Soda[6]). Schmelzp. 267° unter Zersetzung.

p-Oxybenzaldehydphenylhydrazon $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—NH—C_6H_5$[7]). Entsteht aus dem Azin durch Behandeln mit Phenylhydrazin[6]). Krystalle aus Benzol vom Schmelzp. 179°. Löslich in Äther, Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroin.

p-Oxybenzaldehydsemicarbazon $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—NH—CO—NH_2$[8]). Gelbliche Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 223—235°.

p-Methoxybenzaldehyd siehe Anisaldehyd.

p-Äthoxybenzaldehyd $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Dargestellt aus Phenetol, wasserfreier Blausäure in Gegenwart von $AlCl_3$ durch Einleiten von Salzsäure und nachfolgendes Zersetzen mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze[9]). Schmelzp. 13—14°. Siedep. 255—256°[10]).

Benzyläther-p-oxybenzaldehyd $C_6H_5CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Aus Benzoylchlorid, p-Oxybenzaldehyd und 10proz. Natronlauge[11]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 72°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$.

p-Aldehydophenoxyessigsäure $COOH \cdot CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Bildet sich durch Verschmelzen von p-Oxybenzaldehyd, Monochloressigsäure und Natronlauge[12]). Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 198°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser.

p-Acetoxybenzaldehyd $CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Aus dem K-Salz des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid in der Kälte[13]); aus dem p-Oxybenzaldehyd und Essigsäureanhydrid beim Kochen[14]), bei 180°[15]). Siedep. 264—265°.

p-Oxybenzaldehydbenzoat $C_6H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$[16]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 72°. In kaltem Alkohol und Äther schwer löslich.

3-Chlor-4-oxybenzaldehyd $HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Bildet sich durch Chlorierung von p-Oxybenzaldehyd[17]) oder aus o-Chlorphenol[18]); aus p-Oxybenzaldehyd durch SO_2Cl_2[19]). Nadeln vom Schmelzp. 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

3-Brom-4-oxybenzaldehyd $HO \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. Durch Bromieren einer Lösung von p-Oxybenzaldehyd in Chloroform[20]); aus o-Bromphenyl[18]). Blätter aus Wasser. Schmelzp. 124°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigäther.

[1]) Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1270 [1877].
[2]) Dimroth u. Zoeppritz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 991 [1902].
[3]) Emmerich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 356 [1887].
[4]) Lach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1785 [1883].
[5]) Dollfuß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1925 [1892].
[6]) Knöppfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].
[7]) Anselmino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 582 [1903]. — Rudolph, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 103 [1888]. — Biltz u. Ammo, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 5 [1902]. — Fulda, Monatshefte f. Chemie **23**, 912 [1902].
[8]) Borsche u. Bosler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2098 [1901].
[9]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1151 [1898]. — Vgl. Hildesheimer, Monatshefte f. Chemie **22**, 499, Anm. [1901].
[10]) Kostanecki u. Schneider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1892 [1896].
[11]) Wörner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 142 [1896].
[12]) Elkan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3041 [1886].
[13]) Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 64 [1877].
[14]) Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4293 [1901].
[15]) Barbier, Bulletin de la Soc. chim. **33**, 54 [1880].
[16]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 350 [1899].
[17]) Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2196 [1877].
[18]) Geigy & Co., D. R. P. 105 798; Chem. Centralbl. **1900**, I, 523.
[19]) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 235 [1898].
[20]) Paal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2409 [1895].

3-Jod-4-oxybenzaldehyd $HO \cdot C_6H_3J \cdot CHO$. Entsteht beim Jodieren von p-Oxybenzaldehyd[1]). Blätter aus Wasser, die bei 108° schmelzen, leicht löslich in Alkohol.

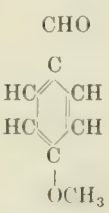
3-Nitro-4-oxybenzaldehyd $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. Wird dargestellt durch Nitrierung von p-Oxybenzaldehyd[2]), in Eisessig[1]). Bildet sich aus p-Oxybenzaldehyd durch salpetrige Säure[3]); aus 4-Brom-3-nitrobenzaldehyd[4]) oder 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd[5]) mit Soda; aus p-Aminobenzaldehyd[6]). Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 142°. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ rötlich gefärbt.

Anisaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd.

Mol.-Gewicht 136,06.

Zusammensetzung: 70,56% C, 5,92% H, 23,52% O.

$C_8H_8O_2$.



Vorkommen: Findet sich im russischen Anisöl[7]), im Sternanisöl (Illicium religiosum)[8]), im Cassieblütenöl aus Acacia Cavenia Hook et Arn.[9]) und aus Acacia Farnesiana[10]), im ätherischen Öl von Protium Carana (Humb.) L. March[11]), von Pelea Madagascarica (Baillon)[12]), im Crataegus Oxyacantha L., in den Blüten von Viburnum Tinus sowie in Erica arborea[13]); in Vanilla planifolia Andr.[14]) und in den Früchten der Tahitivanille[15]).

Bildung: Anisaldehyd entsteht bei der Oxydation von Anethol[16]), von Anisalkohol[17]), durch Methylierung von p-Oxybenzaldehyd[18]), durch Glühen von anissaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium[19]). Bildet sich aus Anisol, wasserfreier Blausäure in Gegenwart von $AlCl_3$ durch Einleiten von Salzsäure[20]), durch die Grignardsche Reaktion bei sehr tiefen Temperaturen[21]); ferner durch Oxydation von Esdragol oder Anethol mit Ozon[22]), durch

---

[1]) Paal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2413 [1895].

[2]) Mazzara, Jahresber. d. Chemie **1877**, 617.

[3]) Pinnow u. Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2857, Anm. [1897].

[4]) Schöpff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3776 [1891].

[5]) Erdmann, D. R. P. 60 077; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 64.

[6]) Walther u. Kausch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 119 [1897]. — Walther u. Bretschneider, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 539 [1898].

[7]) Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 198, 624 [1896].

[8]) Tardy, Thèse de Paris 1902.

[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1903**, 14. — Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 235 [1903].

[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1904**, 22.

[11]) Tschirch u. Saal, Archiv d. Pharmazie **241**, 149 [1903].

[12]) Heckel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 566 [1911].

[13]) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Okt. **1903**, 16, Anm.

[14]) Busse, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 107 [1898—1899]. — Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1909**, 141.

[15]) Walbaum, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909. S. 649. — Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1909**, 140.

[16]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 307 [1845].

[17]) Cannizzaro u. Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 189 [1856].

[18]) Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 63 [1877].

[19]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 105 [1856].

[20]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1151 [1898]; D. R. P. 99 568; Chem. Centralbl. **1899**, I, 461.

[21]) Gattermann u. Maffezzoli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4152 [1903].

[22]) Otto u. Verley, D. R. P. 97 620; Chem. Centralbl. **1898**, II, 693.

Einwirkung von Sonnenlicht auf Anethol[1]) oder fein verteiltes und ultraviolettes Licht auf Anisöl oder Anethol[2]). Aus Anisaldoxim mit N_2O_4 in ätherischer Lösung[3]).

Darstellung: Wird dargestellt durch Oxydation von Anisöl mit kaltem Bichromat-Schwefelsäuregemisch. Nach Verdünnen mit Wasser wird bei gleichbleibender Flüssigkeitsmenge destilliert, das Destillat rektifiziert und der Rohaldehyd über die Natriumbisulfitverbindung gereinigt[4]). Durch Oxydation von Anethol in Eisessig mittels Salpetersäure von 14 Bé. Ausbeute 69—70%[5]).

Physiologische Eigenschaften: Anisaldehyd wirkt antiseptisch[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses cumarinähnlich riechendes Öl, das im Kältegemisch erstarrt und bei 0° schmilzt. Siedep. 248°; bei 4 mm 91°. Spez. Gewicht 1,126—1,129 bei 15° $n_{D_{20^0}} = 1{,}572$—$1{,}574$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 966,3 Cal.[7]). Magnetisches Drehungsvermögen[8]). Elektrisches Leitvermögen und Dielektrizitätskonstante[9]) Spektroskopisches Verhalten[10]). Gibt mit Hämoglobin ein charakteristisches Spektrum[10]). In jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar. Geht schon beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffabsorption in Anissäure über, läßt sich überhaupt leicht dazu oxydieren. In Nitrobenzollösung der Einwirkung des Lichts ausgesetzt, bildet sich Anissäure neben anderen Produkten[11]), in Alkohollösung dagegen in Hydroanisoin[12]). Beim Erwärmen mit KCN und Alkohol bildet sich Anisoin und Anissäure[13]). Verbindet sich mit HCl und HBr[14]). Durch $NaNH_2$ entsteht Anissäureamid, Anissäure und Anisalkohol[15]). Überführung in Anethol[16]). Verhalten bei der elektrolytischen Reduktion[17]). Kondensation mit Aceton[18]). Gibt mit Eiweißkörpern in Gegenwart von Ferrisulfat und 50 proz. Schwefelsäure Farbreaktion[19]), mit Vanillin-Salzsäure entsteht Rotfärbung[20]). Beim Behandeln mit SOCl entsteht Anisalchlorid[21]). Gereinigt wird der Aldehyd über die Lösung in wässeriger schwefliger Säure[22]).

Anisaldehyd-Natriumbisulfit $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, $NaHSO_3$[23]). Blättchen, löslich in Wasser, fast unlöslich in kalter konz. Natriumbisulfitlauge.

Anisaldehydphosphorsäure $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, H_3PO_4. Aus Anisaldehyd und Orthophosphorsäure[24]). In Äther lösliche farblose Nadeln.

Anisaldehyddimethylacetal $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$. Aus Anisaldehyd mit salzsaurem Formiminomethyläther und Methylalkohol[25]), oder aus Anisaldehyd und methylalkoholischer Salzsäure[26]). Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 253°. Spez. Gewicht 1,078 bei 14°.

Anisaldehyddiäthylacetal $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Aus Anisaldehyd mit salzsaurem Formiminoäthyläther und Äthylalkohol[25]). Öl vom Siedep. 261—263°. Spez. Gewicht 0,9908.

[1]) Hoering u. Graelert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1206 [1909].
[2]) Genthe & Co., D. R. P. 225265; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1008.
[3]) Ponzio, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 118 [1906].
[4]) Rossel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 28 [1869].
[5]) Labbé, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1076 [1899].
[6]) Kobert, Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1906**, 162.
[7]) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 343 [1898].
[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1242 [1896].
[9]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 105 [1903]; **54**, 129 [1906].
[10]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
[11]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 375 [1905].
[12]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, I, 100 [1901].
[13]) Eckecrantz u. Ahlqvist, Arkiv för Kemie, Min. och Geol. **3**, Nr. 13 [1908].
[14]) Vorländer u. Siebert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 19 [1905].
[15]) Haller u. Bauer, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 145 [1909].
[16]) Wallach u. Evans, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 76 [1908].
[17]) Law, Proc. Chem. Soc. **22**, 237 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 152 [1906].
[18]) Lippmann u. Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1629 [1905].
[19]) Reichl, Monatshefte f. Chemie **11**, 155 [1890].
[20]) Hartwich u. Winckel, Archiv d. Pharmazie **242**, 462 [1904].
[21]) Hoering u. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1914 [1908].
[22]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 154499; Chem. Centralbl. **1904**, II, 965.
[23]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 286 [1853].
[24]) Raikow u. Schtarbanow, Chem.-Ztg. **25**, 1135 [1901].
[25]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 101 [1898].
[26]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3058 [1897].

Anisaldehyd-Wasserstoffsupersulfit $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2H_2S_3$ [1]. Zersetzt sich bei 18°.

Trithioanisaldehyd $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHS)_3$. Beim Behandeln von Anisaldehyd mit H_2S in der Kälte entstehen zwei Isomere, deren Trennung durch Benzol erfolgt [2]. Das α-Derivat vom Schmelzp. 127° ist in Benzol leicht löslich; das β-Derivat vom Schmelzp. 183° ist fast unlöslich in kaltem Benzol.

p-Methoxybenzylidenäthylendisulfid $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{matrix}S\\S\end{matrix}C_2H_4$. Bildet sich aus Anisaldehyd und Dithioglykol [3]. Nadeln vom Schmelzp. 64—65°.

Anishydramid $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH)_3N_2$. Entsteht aus Anisaldehyd und konz. wässerigem Ammoniak beim längeren Stehen [4]. Krystalle vom Schmelzp. 120°. Löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

p-Methoxybenzylidenanilin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$. Bildet sich aus Anisaldehyd und Anilin [5]. Farblose Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 60—62°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Anisal-p-anisidin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—C_6H_4 \cdot OCH_3$ [6]. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 142°.

Anisal-β-naphthylamin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—C_{10}H_7$ [7]. Blättchen aus Alkohol, die bei 98° schmelzen.

Anisalacetamid $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHCOCH_3)_2$. Aus Anisaldehyd und Acetamid beim Erwärmen auf 120—180° [8]. Nadeln vom Schmelzp. 180°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Alkohol; durch Salzsäure findet Zerlegung statt.

Anisalurethan $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHCOOC_2H_5)_2$. Durch Vermengen von Anisaldehyd, Urethan und Salzsäure [9]. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 171—172°.

Anisodiureid $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHCONH_2)_2$. Aus Anisaldehyd und wässeriger Harnstofflösung unter Zusatz von Essigsäure beim längeren Stehen [10]. Gelbliche Krystalle.

Anisaldehydphenylhydrazon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—NH—C_6H_5$ [11]. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 120°.

Anisaldoxim $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = NOH$. α-Antiderivat. Bildet sich aus Anisaldehyd und Hydroxylamin [12]. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 63° [13]. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. Schmeckt intensiv süß. — β-Synderivat. Entsteht aus dem α-Derivat durch HCl-Gas (Beckmann) [12]; aus Anisaldehyd, Hydroxylaminchlorhydrat in abs. Alkohol durch längeres Erhitzen, ohne indessen zu kochen [14]. Schmelzp. 132°. Nadeln aus Benzol. Leicht überführbar in das α-Derivat. Ist geschmacklos.

Anisaldazin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = N—N = CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Aus Anisaldehyd, Hydrazinsulfat und Soda [15]. Krystalle vom Schmelzp. 168°.

---

[1]) Brunner u. Vuillenmier, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **46**, 436 [1908].

[2]) Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1442 [1891]. — Manchot u. Zahn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 323 [1906].

[3]) Faßbender, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1476 [1888]. — Francis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2216 [1909].

[4]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 309 [1845]. — Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 128 [1853].

[5]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 195 [1869]. — Ott, Monatshefte f. Chemie **26**, 335 [1905].

[6]) Hantzsch u. Schwab, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 832 [1901].

[7]) Steinhart, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 341 [1887].

[8]) Schuster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 80 [1870].

[9]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1080 [1874].

[10]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 198 [1869].

[11]) Rudolph, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 103 [1888]. — Ott, Monatshefte f. Chemie **26**, 335 [1905]. — Padoa, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, I, 694 [1909].

[12]) Westenberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2993 [1883]. — Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1687 [1890]. — Bamberger u. Scheutz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2024, Anm. [1901].

[13]) Goldschmidt u. Polonowska, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2407 [1887]. — Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2790 [1889]. — Carveth, Journ. of physical Chemistry **3**, 437 [1899].

[14]) Beckmann u. Netscher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **365**, 201 [1909].

[15]) Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].

2-Chlor-4-methoxybenzaldehyd $CH_3O \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Aus 2-Chlor-4-nitrobenzaldehyd durch Natriummethylat beim längeren Kochen[1]). Nadeln vom Schmelzp. 62—63°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

3-Chlor-4-methoxybenzaldehyd $CH_3O \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Aus o-Chloranisol durch wasserfreie Blausäure, Salzsäure und $AlCl_3$[2]). Schmelzp. 53°.

3-Brom-4-methoxybenzaldehyd $CH_3O \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. Durch Bromieren von Anisaldehyd[3]). Nadeln aus Äther. Schmelzp. 52°.

3-Jod-4-methoxybenzaldehyd $CH_3O \cdot C_6H_3J \cdot CHO$. Durch Einwirkung von Jod auf Anisaldehyd in Gegenwart von Jodsäure bei 100°[4]). Säulen oder Tafeln aus Äther. Schmelzp. 106,5—107°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol.

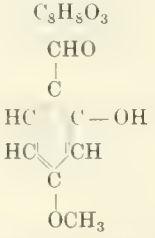
3-Nitro-4-methoxybenzaldehyd $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. Durch Nitrierung von Anisaldehyd[5]); aus 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd durch Natriummethylat und Methylalkohol[6]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 85°. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

p-Methoxysalicylaldehyd.

Mol.-Gewicht 152,06.

Zusammensetzung: 63,13% C, 5,30% H, 31,57% O.

$C_8H_8O_3$



Vorkommen: Findet sich in der Wurzel von Chlorocodon whiteii[7]).

Bildung: Entsteht durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Monomethylresorcin[8]); bildet sich durch Methylierung von Resorcylaldehyd oder durch Spaltung von 4-Methoxybenzol-2-indolindigo[9]).

Darstellung: Resorcylaldehyd und Dimethylsulfat werden in Methylalkohol gelöst und durch konz. Sodalösung in der Wärme alkalisch gemacht; der fast momentan gebildete Aldehyd wird durch Wasserdampf gereinigt.[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen vom Schmelzp. 41°[9]); 62—63°[8]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin; in Alkalien mit gelber Farbe löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv rotviolett. Sehr leicht flüchtige Verbindung von angenehmem aromatischen Geruch. Das Silbersalz schwärzt sich beim Erwärmen. Gibt mit ammoniakalischen Lösungen von Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge[11]).

Resorcylaldehyddimethyläther $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHO$. Aus Resorcylaldehyd oder dem Monomethyläther mit Jodäthyl und KOH[12]). Durch Behandeln von Resorcindimethyläther mit wasserfreier Blausäure und Salzsäuregas in Gegenwart von $AlCl_3$[13]). Nadeln vom

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 709 [1891].
[2]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1151 [1898].
[3]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 308 [1845]. — Walther u. Wetzlich, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 198 [1900].
[4]) Seidel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 141 [1899].
[5]) Einhorn u. Grabfield, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 370 [1888].
[6]) Erdmann, D. R. P. 60077; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 64.
[7]) Goulding u. Pelly, Proc. Chem. Soc. **24**, 62 [1908]. — Friedländer, Monatshefte f. Chemie **30**, 879 [1909].
[8]) Tiemann u. Parisius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2366 [1880].
[9]) Friedländer u. Schuloff, Monatshefte f. Chemie **29**, 390 [1908].
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1910**, 175.
[11]) Friedländer, Monatshefte f. Chemie **30**, 879 [1909].
[12]) Tiemann u. Parisius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2370 [1880]. — Friedländer, Monatshefte f. Chemie **30**, 881 [1909].
[13]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1152 [1898].

Schmelzp. 71°. Siedep. 165° bei 10 mm. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetyl-p-methoxysalicylaldehyd $(CH_3COO) \cdot C_6H_3(OCH_3)CHO$. Bildet sich aus dem Kalisalz des 4-Methoxysalicylaldehyds und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung[1]). Nadeln vom Schmelzp. 86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; unlöslich in Wasser.

p-Methoxysalicylaldoxim $CH_3O \cdot C_6H_3(OH)CH = NOH$[2]). Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 137—138°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blaustichig violett gefärbt.

p-Methoxysalicylaldehydphenylhydrazon $CH_3O \cdot C_6H_3(OH)CH = N—NH—C_6H_5$. Aus p-Methoxysalicylaldehyd durch Phenylhydrazin in wässeriger essigsaurer Lösung[2]). Schwach gelb gefärbte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 138°.

p-Methoxysalicylaldazin $CH_3O \cdot C_6H_3(OH)CH = N—N = CH(OH)C_6H_3 \cdot OCH_3$[2]). Grünlichgelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp. 220°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

Protocatechualdehyd, 3, 4-Dioxybenzaldehyd.

$(HO)^4 \cdot C_6H_3(OH)^3 \cdot (CHO)^1$.

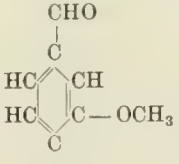
Kommt in der Natur nicht frei vor, sondern nur in Gestalt seiner Äther. Protocatechualdehyd wird erhalten aus Dichlorpiperonal durch Erhitzen mit Wasser[3]), ferner beim Erhitzen von Piperonal[4]), Opiansäure[5]) und Vanillin[6]) mit verdünnter Salzsäure. Beim Behandeln von m- oder p-Oxybenzaldehyd mit Eisenwalzen und Wasserstoffsuperoxyd[7]). Krystalle aus Wasser. Schmelzp. 150°, 153—154°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ grün; Zusatz von Soda bedingt Farbenumschlag zuerst violett, dann rot. Bei subcutaner Einführung tritt vorübergehende Störung in Form von motorischer Reizbarkeit und Paralyse auf.

Vanillin, Protocatechualdehyd-3-methyläther.

Mol.-Gewicht 152,06.

Zusammensetzung: 63,13% C, 5,30% H, 31,57% O.

$C_8H_8O_3$.



Vorkommen: Der krystallinische Überzug der Früchte von Vanilla planifolia besteht aus Vanillin[8]). Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht[9]). Findet sich in den Blüten von Nigritella suaveolans (Lauterbrunner Tal)[10]), in den Ilexblättern[11]), in den Früchten und in der

---

[1]) Tiemann u. Parisius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2370 [1880]. — Friedländer, Monatshefte f. Chemie **30**, 881 [1909].

[2]) Friedländer, Monatshefte f. Chemie **30**, 880 [1909].

[3]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **14**, 382 [1893]. — Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 148 [1871].

[4]) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **168**, 97 [1873].

[5]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **3**, 792 [1882].

[6]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 620 [1874].

[7]) Sommer, D. R. P. 155 731; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1631.

[8]) Gobley, Jahresber. d. Chemie **1858**, 534. — Stokkebye, Jahresber. d. Chemie **1864**, 612. — Bley, Archiv d. Pharmazie **38**, 132 [1831].

[9]) Busse, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 1 [1899].

[10]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3409 [1894].

[11]) Polenske u. Busse, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 171 [1899].

Wurzel von Avena sativa[1]), in den Nelken und im Nelkenöl[2]), wahrscheinlich im Hyacinthenöl[3]), im ätherischen Öl von Spiraea Ulmaria[4]), in den Dahlienknollen[5]), im Wasserextrakt des Samens von Lupinus albus[6]), in Asa foetida[7]), in den Spargelsprossen[8]), in der frischen Lindenrinde[9]), in einzelnen Rübenrohrzuckern[10]), in Kartoffelschalen[11]), im Überwallungsharz der Lärche[12]); in verschiedenen Harzen[13]), im Xanthorrhoeaharzöl[14]), im Siambenzoeharz[15]), im amerikanischen Styrax, Liquidambar styraciflux L. [16]), im Quino-Quinobalsam (Myroxylon Balsamum var. g. punctatum Baill.[17]), im Perubalsam[18]), im Curabeibabalsam[19]), im Umbelliferen-Opoponax[20]). Vanillin kommt ferner vor: im Kork[21]), in der Holzsubstanz der meisten Pflanzen[22]); in den vertorften Stämmen von Pinus uliginosa („Fichtelit")[23]). Findet sich in den Sulfitlaugen der Cellulosefabrikation (Tollens und Lindsey)[22])[24]).

Bildung: Entsteht bei der Oxydation von Coniferin oder Coniferylalkohol mit Chromsäuregemisch[25]), bei der Oxydation von Isoeugenol[26]); von Eugenol[27]) und Olivil $C_{14}H_{18}O_5$[28]) mit alkalischer Chamäleonlösung, durch Oxydation von p-Nitromethoxyzimtsäuremethylester[29]). Bildet sich beim Glühen von vanillinsaurem und ameisensaurem Calcium[30]); durch Erhitzen von Holzmehl mit Wasser auf 180° [24]); ferner beim Abbau von Epinephrinhydrat[31]). Entsteht aus Guajacol mit Chlorzink und Mesoxalester[32]); beim Behandeln von Vanillin-

[1]) De Rawton, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 797 [1897].

[2]) Jorisson u. Hiars, Revue intern. scient. et popul. des falsific. des denrées aliment. **4**, 32 [1890].

[3]) Enklaar, Chem. Weekblad **7**, 1 [1910].

[4]) Schneegans u. Gerock, Journ. d. Pharmazie v. Elsaß-Lothringen **19**, 3, 55 [1892]; Jahresber. d. Chemie **1892**, 164.

[5]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4147 [1906]. — Payen, Annales de Chim. et de Phys. [2] **24**, 209 [1823].

[6]) Campani u. Grimaldi, Boll. della Sezione tra i cultori delle scienze mediche R. Accad. dei Fisiscritici in Siena **5** [1887]; Chem. Centralbl. **1888**, I, 377.

[7]) Schmidt, Archiv d. Pharmazie **224**, 434 [1886]. — Tschirch u. Poláček, Archiv d. Pharmazie **235**, 126 [1897].

[8]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3335 [1885].

[9]) Bräutigam, Archiv d. Pharmazie **238**, 556 [1900].

[10]) Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 335 [1880]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 662 [1880].

[11]) Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **45**, 165 [1900].

[12]) Bamberger u. Landsiedl, Monatshefte f. Chemie **18**, 502 [1897].

[13]) Dieterich, Pharmaz. Centralhalle **37**, 424 [1896].

[14]) Hildebrandt, Archiv d. Pharmazie **234**, 703 [1896]. — Bamberger, Monatshefte f. Chemie **14**, 333 [1893].

[15]) Jannasch u. Rump, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1635 [1878].

[16]) Van Itallie, Nederl. Tijdschr. Pharm. **13**, 257 [1901].

[17]) Hartwich u. Janca, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **47**, 625, 641 [1909].

[18]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **237**, 271 [1899].

[19]) Tschirch u. Werdmüller, Archiv d. Pharmazie **248**, 431 [1910].

[20]) Knitl, Archiv d. Pharmazie **237**, 258 [1887].

[21]) Bräutigam, Pharmaz. Centralhalle **37**, 424 [1896].

[22]) Singer, Monatshefte f. Chemie **3**, 409 [1882]; Sitzungsber. d. Wiener Akad. **85**, I, 349 [1882]. — Hoffmeister, Landwirtschaftl. Jahrbücher **17**, 260 [1888]. — Nickel, Botan. Centralbl. **38**, 754 [1889]. — Allen u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 304 [1891]. — Lindsey u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 341 [1891]. — Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 987 [1904]. — Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4521 [1904].

[23]) Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 498 [1889].

[24]) Grafe, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **113**, I, 267 [1904].

[25]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 273 [1876].

[26]) Spurge, D. R. P. 192 565; Chem. Centralbl. **1908**, I, 911.

[27]) Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 273 [1876].

[28]) Schneider, Jahresber. d. Chemie **1885**, 2093.

[29]) Ulrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2571 [1885].

[30]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1124 [1875].

[31]) Stolz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 368 [1904]. — Abel u. Taveau, Journ. of biol. Chemistry **1**, 1 [1905].

[32]) Gujot u. Gry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 928 [1909].

säure[1]) oder Guajacol[2]) mit Chloroform und Alkalilauge; aus Guajacol mit Cyanwasserstoff, Salzsäure und Chlorzink[3]). Sehr umfangreiche Patentliteratur[4]).

Darstellung: Vanillin wird aus den Naturprodukten gewonnen, indem man diese mit Alkohol und Äther auszieht und das Rohprodukt aus Ligroin umkrystallisiert. Auf synthetischem Wege wird es dargestellt durch Oxydation von Coniferin mit Chromsäuregemisch. Über die Vanillebereitung vgl. die ausgezeichnete Monographie über Geschichte, Systematik, Kultur, Ernte usw usw.[5]).

Bestimmungsmethoden: Zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille wird die Frucht mehrere Male mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wird dann eingeengt und das Vanillin mit konz. $NaHSO_3$-Lösung in die Disulfitverbindung übergeführt. Die wässerige Lösung dieser Verbindung wird dann mit Schwefelsäure zerlegt, darauf mit Äther ausgeschüttelt und nach Verdampfen des Äthers der Rückstand zur Wägung gebracht[6]). Bestimmung im Vanillextrakt[7]); als p-Bromphenylhydrazon[8]), als Pikrinsäuremethylester[9]), mit m-Nitrobenzhydrazid[10]). Bestimmung durch Titration[11]).

Physiologische Eigenschaften: Vanillin soll giftig wirken (Vanillismus)[12]); dieses wird bestritten[13]). Die sogenannte „Vanillekrätze" ist keine Vanillingiftwirkung[14]). Nach Verabreichung von Vanillin per os wird es im Organismus (Kaninchen) zu Vanillinsäure oxydiert und größtenteils als Ätherschwefelsäure durch den Harn ausgeschieden[15]). Der Harn von Kaninchen wird nach Verfüttern von Vanillin linksdrehend; mit Bleiacetat läßt sich eine Verbindung ausfällen, die in Glykuronsäure und Vanillinsäure spaltbar ist[16]). Nach größeren Gaben tritt Exitus ein, nach geringeren lähmungsartige Schwäche (Kaninchen)[15]). Bei stomachaler Einverleibung (Hund) tritt eine Steigerung der Zahl der weißen Blutkörperchen auf[17]). Bei intravenöser Gabe keine Wirkung[18]). Bei Diabetes mellitus wird Vanillin im Organismus verbrannt[19]). Vanillin, ebenso Vanillinnatrium wirken lokalanästhesierend[20]). Die desinfizierenden Eigenschaften[21]) werden wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß Sauerstoff durch Vanillin aktiviert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Nadeln von charakteristischem Vanillegeruch und Geschmack. Schmelzp. 80—81°. Im Kohlensäurestrom bei 285° unzersetzt destillierbar. Siedep. 170° bei 15 mm. Kryoskopisches Verhalten[22]). Lösungswärme in

[1]) Tiemann u. Mendelssohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1280 [1876].

[2]) Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 424 [1876]. — Tiemann u. Koppe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2023 [1881].

[3]) Roesler, D. R. P. 189 037; Chem. Centralbl. **1908**, I, 73.

[4]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 583—590; **3**, 894—900; **4**, 1273 bis 1293; **5**, 101, 110; **7**, 755; **8**, 1280—1281; **9**, 162, 1130, 1166. — Vgl. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 699 [1891].

[5]) Busse, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 1 [1899].

[6]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1118 [1875].

[7]) Winton u. Bailey, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 719 [1905]. — Denner, Pharm. Centralhalle **28**, 527 [1887].

[8]) Moulin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 278 [1903].

[9]) Hanuš, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 531 [1900].

[10]) Hanuš, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **10**, 585 [1905].

[11]) Welmans, Pharmaz. Ztg. **43**, 634 [1898]. — Meyer, Monatshefte f. Chemie **24**, 832 [1903].

[12]) Schroff, Zeitschr. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins **1** [1863]. — Husemann, Toxic. Suppl. Berlin **1867**, 35. — Moore, New-York medic. Rec. **30**, 108 [1886]. — Clemm, Med. Woche **1902**, Nr. 42. — Clavière, Thèse de Paris 1907.

[13]) Vaughan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 146 [1886]; Archiv f. Hyg. **1887**, Heft 4; Practitioner **37**, 232 [1886]. — Schultz, Über die Wirkung des Vanillins, Inaug.-Diss. Würzburg 1892. — Firth, The Lancet **1887**, 213.

[14]) White, Boston med. and surg. Journ., Nov. **1893**; Pharmaceut. Journ. and Transact. **1894**, 565. — Layet, La France médic. **1883**, Nr. 44; Journ. de Pharm. et de Chim. **10**, 35 [1884]. La parfumerie moderne **2**, 50 [1909].

[15]) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 213 [1877].

[16]) Kotake, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 320 [1905]. — Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 439 [1906].

[17]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **25**, 60 [1889].

[18]) Lepine, Annali di Chim. e di Farmacol. **1896**, 481.

[19]) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 70 [1906].

[20]) Welmans, vgl. Fränkel, Arzneimittelsynthese. Berlin 1906. S. 379.

[21]) Marx, Apoth.-Ztg. **18**, 7 [1903]; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **1903**, I, 33, 74.

[22]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 49 [1900].

Wasser = — 5,2 Cal. Molekulare Verbrennungswärme 914,7 Cal.[1]). Neutralisationswärme durch NaOH 9,26 Cal.[2]). Löslichkeit in Wasser[3]). Leicht löslich in Äther, Alkohol, CS_2 und Chloroform. Sublimiert unzersetzt; Verhalten dabei[4]). Gibt mit Hämoglobin ein charakteristisches Spektrum[5]). Beim Destillieren von Vanillin unter gewöhnlichem Druck wird größtenteils Brenzcatechin gebildet. Die wässerige Lösung zeigt schwach saure Reaktion; sie wird mit $FeCl_3$ blau gefärbt. Bleiessig gibt einen gelblichweißen Niederschlag. Phloroglucin und Salzsäure bewirken hellrote Fällung, Pyrogallol und Salzsäure ruft blauviolette Färbung von Pyrogallolvanillin hervor. Vanillin dient zum Nachweis von Ketonen[6]); im denaturierten Spiritus durch Zusatz von Salzsäure[7]) oder Schwefelsäure[8]). Vanillin gibt Farbreaktionen mit Indol[9]), Skatol[9]), mit Eiweißkörpern[9])[10]) unter Zusatz von Ferrisulfat[11]), mit Sesamöl und konz. Salzsäure[12]); Farbreaktionen[13]). Vanillin verbindet sich mit Salzsäure[14]) und Basen und zerlegt Carbonate. Oxydiert sich an der Luft langsam zu Vanillinsäure. Durch konz. Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet, durch verdünnte dagegen Nitrovanillin, Dehydrodivanillin und Dinitroguajacol[15]). In Nitrobenzollösung wird Vanillin durch das Licht teilweise zur Vanillinsäure oxydiert[16]). Durch Pilzoxydasen (Russula delica Fr. und R. foetens Pers.)[17]), oxydasehaltige Auszüge von arabischem Gummi[18]) und Kleie[19]) wird Vanillin in Dehydrodivanillin verwandelt. Natriumamalgam reduziert zu Vanillylalkohol; Verhalten bei der elektrolytischen Reduktion[20]). Mit verdünnter Salzsäure bei 200° entsteht Protocatechualdehyd und Methylchlorid; mit SO_2Cl_2 bildet sich ein Monochlorderivat[21]), ebenso durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung[22]). Durch Kalischmelze resultiert Protocatechusäure. Mit Alkalidisulfiten entstehen leicht lösliche Doppelsalze. Vanillin verbindet sich mit Aceton in Gegenwart von Natronlauge[23]), mit Acetessigester und Analogen[24]), mit p-Oxybenzaldehyd und β-Naphthylamin[25]). Durch Vanillinsalzsäure lassen sich Fermente nachweisen[26]). Der geruchlose Saft frischer Vanilleblätter[27]), ebenso die Früchte von Vanilla Pompona[28]) mit Schwefelsäure gekocht, nehmen deutlich Vanillegeruch an.

Salze: [29]) $C_8H_7O_3Na$. Nadeln aus Alkohol; schwer löslich in konz. Natronlauge. — $(C_8H_7O_3)_2Mg$. In Alkohol unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Krystalle. — $(C_8H_7O_3)_2Ba$. Pulver. — $(C_8H_7O_3)_2Zn$. Krystallinisch. — $(C_8H_7O_3)_2Pb$. Krystalle aus Wasser.

---

[1]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].
[2]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 186 [1886].
[3]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 211 [1877].
[4]) Kempf, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 252 [1908].
[5]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
[6]) Ssolonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 1242 [1904].
[7]) Rosenthaler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 292 [1905].
[8]) Kutscherow, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 622 [1905].
[9]) Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 26 [1906].
[10]) Rohde, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 161 [1905].
[11]) Reichl, Monatshefte f. Chemie **11**, 155 [1890].
[12]) Reich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 452 [1908].
[13]) La Wall, Amer. Journ. of Pharmacy **77**, 392 [1905].
[14]) Vorländer u. Sieber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 21 [1905].
[15]) Bentley, Amer. Chem. Journ. **24**, 171 [1900].
[16]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 375 [1905].
[17]) Lerat, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1325 [1902]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **19**, 10 [1904].
[18]) Lerat, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **9**, 49 [1899].
[19]) Bourquelot u. Marchandier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **20**, 1 [1904].
[20]) Law, Proc. Chem. Soc. **22**, 237 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1512 [1906].
[21]) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 235 [1898].
[22]) Menke u. Bentley, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 316 [1898].
[23]) Francesconi u. Cusmano, Gazzetta chimica ital. **38**, II, 70 [1908]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3492 [1885].
[24]) Knoevenagel u. Albert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4476 [1904].
[25]) Rogow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 315 [1905].
[26]) Winckel, Apoth.-Ztg. **20**, 209 [1905].
[27]) Behrens, Tropenpflanzer **3**, 299 [1899].
[28]) Busse, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 21 [1900]; Mitteil. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **1900**.
[29]) Carles, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 2 [1872]. — Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 614 [1874].

Dithiovanillin $[HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH_2S]_2$ [1]). Krystalle vom Schmelzp. 129—130°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und CS_2.

Trithiovanillin $[(HO \cdot C_6H_3OCH_3)CHS]_3$. Aus Vanillin und Schwefelwasserstoff mit alkoholischer Salzsäure[2]). Nadeln vom Schmelzp. 235—237°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol.

Vanillinaldoxim $HO \cdot C_6H_3(OCH_3)CH = NOH$ [3]). Schmelzp. 117°; 121—122° [4]). Leicht löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Vanillinazin $HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH = N—N = CH \cdot (CH_3O)C_6H_3 \cdot OH$. Aus Vanillin mit Hydrazinsulfat und Soda[5]). Krystalle vom Schmelzp. 174—176°.

Vanillinphenylhydrazon $HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH = N—NH—C_6H_5$ [6]). Aus dem Azin mit Phenylhydrazin[5]). Blättchen vom Schmelzp. 105°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Vanillin-p-phenetidin $HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Bildet sich aus Vanillin und p-Phenetidin bei 140° [7]). Krystalle aus Wasser. Schmelzp. 97°. Findet als Antineuralgicum und Hypnoticum Verwendung (Eupyrin).

Veratrumaldehyd, Vanillinmethyläther $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHO$ [8]). Bildet sich durch Methylierung von Vanillin[9]); durch Oxydation von N-Benzylisopapaverin[10]); durch Glühen von opiansaurem Natrium mit Natronkalk[11]). Nadeln vom Schmelzp. 42—43°; 47° [12]). Siedep. 280—285°. Deutlicher Geruch nach Vanille. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Bei subcutaner Einverleibung tritt vorübergehende Störung durch motorische Reizbarkeit und Paralyse auf. Besitzt gewisse hypnotische Wirkung. Wird im Organismus nur zum Teil zur entsprechenden Carbonsäure oxydiert und findet sich daher als solcher unverändert im Harn wieder.

Vanillinäthyläther $CH_3O \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot CHO$. Aus Vanillinkalium mit Jodäthyl und abs. Alkohol[13]). Prismen vom Schmelzp. 64—65°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Sublimiert ohne Zersetzung.

Acetvanillin $CH_3O \cdot C_6H_3(OCOCH_3) \cdot CHO$. Aus Vanillinnatrium[14]) oder -kalium[15]) mit Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung. Nadeln vom Schmelzp. 77°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Vanillinoxyessigsäure $CH_3O \cdot C_6H_3(OCH_2COOH)CHO$. Entsteht aus Vanillin, Chloressigsäure und Kalilauge[16]); durch Oxydation von Isoeugenolessigsäure[17]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 188°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Vanillinbenzoat $CH_3O \cdot C_6H_3(OCOC_6H_5)CHO$ [2]). Nadeln vom Schmelzp. 75°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Bromvanillin $CH_3O \cdot C_6H_2Br \cdot (OH)CHO$. Bildet sich durch Bromieren von Vanillin[18]). Geruchlose gelbe Blättchen, die bei 160—161° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

---

[1]) Manchot u. Zahn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 320 [1906].

[2]) Wörner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 143 [1896].

[3]) Lach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1787 [1883]. — Marcus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3654 [1891].

[4]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1664 [1885]. — Decker u. Klauser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 520 [1904].

[5]) Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].

[6]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1662 [1885].

[7]) Goldschmidt, D. R. P. 91 171; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1183. — Zimmer & Co., D. R. P. 96 342; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1185.

[8]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1152 [1898]. — Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 946 [1897].

[9]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1135 [1875].

[10]) Decker u. Klauser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 520 [1904].

[11]) Beckett u. Wright, Jahresber. d. Chemie **1876**, 808.

[12]) Juliusberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 119 [1907].

[13]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1120 [1875].

[14]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 647 [1878].

[15]) Pschorr u. Sumuleanu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3408 [1899].

[16]) Elkan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3055 [1886].

[17]) Gaßmann u. Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1871 [1895].

[18]) Carles, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 2 [1872]. — Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 615 [1874].

Jodvanillin $CH_3O \cdot C_6H_2J \cdot (OH)CHO$. Aus Vanillin durch alkoholische Jodlösung[1]). Nadeln vom Schmelzp. 174°. Schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol.

2-Nitrovanillin $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)CHO$. Aus Nitroacetvanillin mit Natronlauge[2]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 137°. Färbt sich am Licht schnell braun.

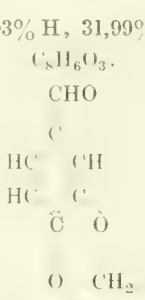
5-Nitrovanillin $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)CHO$. Entsteht durch Nitrieren von Vanillin[1]). Hellgelbe Tafeln aus Eisessig. Schmelzp. 176°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol. Die Verbindung treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus.

Piperonal. Heliotropin. Protocatechualdehydmethylenäther.

Mol.-Gewicht 150,05.

Zusammensetzung: 63,98% C, 4,03% H, 31,99% O.

$C_8H_6O_3$.



Vorkommen: Piperonal findet sich in den Früchten von Vanilla pompona[3]), in einzelnen Formen der Vanilla planifolia auf Tahiti[3]); im ätherischen Öl von Spiraea ulmaria[4]); im ätherischen Öl von Robinia pseudoacacia[5]); in den Blüten von Plectronia heliotropiodora K. Sch. n. sp., Vernonia spec., Clausca anisata, Ekretia spec.[6]), wahrscheinlich in den Blüten von Heliotropium peruvianum[4]).

Bildung: Entsteht durch Oxydation von Piperinsäure mit Chamäleonlösung[7]), aus Protocatechualdehyd und CH_2J_2 mit KOH[8]). Durch Oxydation von Safrol oder Isosafrol mit Ozon[9]).

Darstellung: Piperinsaures Kalium in Wasser gelöst wird langsam mit $KMnO_4$ in Wasser unter Umrühren versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, gut gewaschen und das Filtrat destilliert; durch Krystallisation resp. Ausschütteln des Filtrats mit Äther wird Piperonal erhalten. Ferner wird es durch Oxydation von Safrol dargestellt.

Physiologische Eigenschaften: Piperonal wird nach Verabreichung per os vom Menschen als Piperonylsäure und Piperonylursäure durch den Harn ausgeschieden[10]). Verhalten im Organismus (Mensch, Hund, Kaninchen und Frosch)[11]); bei Warmblütern (z. B. Hund)[12]) soll es physiologisch unwirksam sein[10]). In größeren Dosen injiziert, geht es im Kaninchenorganismus in Piperonylsäure über und wird als solche im Harn wiedergefunden[10]); ebenso beim Frosch[13]), Piperonylursäure wird dagegen hier nicht gebildet. Größere Dosen verursachen beim Hunde lediglich Magenbeschwerden und Erbrechen[13]). Beim Frosch wird, besonders nach subcutaner Injektion[13]), das Zentralnervensystem rasch gelähmt[11])[13]); als Gegengift wird Strychnin angewendet[11]). Wirkt lokalanästhesierend, jedoch nicht stark[14]), hat antipyretische, antiseptische und antifermentative Eigenschaften[11])[15]).

[1]) Bentley, Amer. Chem. Journ. **24**, 172 [1900]. — Vogl, Monatshefte f. Chemie **20**, 384 [1899].
[2]) Pschorr u. Sumuleanu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3408 [1899].
[3]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1287 [1876]. — Busse, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 1 [1898]. — Schmidt, Zeitschr. f. Naturwissenschaften **55**, 117 [1882].
[4]) Schneegans u. Gerock, Journ. d. Pharmazie f. Elsaß-Lothringen **19**, 3, 55 [1892].
[5]) Elze, Chem.-Ztg. **34**, 814 [1910]. — Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1910**, 89.
[6]) Busse, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 205 [1904].
[7]) Fittig u. Mielck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 35 [1869].
[8]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **14**, 388 [1893].
[9]) Otto u. Verley, D. R. P. 97 620; Chem. Centralbl. **1898**, II, 693.
[10]) Heffter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 349 [1895].
[11]) Kleist, Inaug.-Diss. Rostock 1903.
[12]) Fränkel, Arzneimittel-Synthese. Berlin 1906. S. 56, Anm. 1.
[13]) Kleist, Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1903**, 140.
[14]) Welmans, Fränkels Arzneimittelsynthese. Berlin 1906. S. 379, Anm. 3.
[15]) Wimmer, Inaug.-Diss. Berlin 1887.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, glänzende Krystalle aus Wasser. Schmelzp. 37°. Siedep. 263°; bei 50 mm 171°. Molekulare Verbrennungswärme[1]). In 500 bis 600 T. kaltem H_2O löslich; in Äther und heißem Alkohol in jedem Verhältnis löslich. Piperonal wird durch kochende Natronlauge nicht verändert, alkoholisches Kali oxydiert dagegen zu Piperonylsäure. Salzsäure wirkt schon bei ziemlich niederer Temperatur verfärbend, bei 180° verharzend[2]); verdünnte Salzsäure bildet bei 200° Protocatechualdehyd unter Abscheidung von Kohle. Über die Einwirkung von Salzsäure auf Piperonal[3]), von PCl_5 oder Thionylchlorid[4]). Natriumamalgam reduziert zu Piperonylalkohol und Hydropiperoin; läßt sich elektrolytisch reduzieren[5]). Einwirkung von Licht in Gegenwart von Nitrobenzol[6]). Verbindet sich mit Schwefelsäure[7]), mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure[8]), mit Basen[9]) und Aminen; verhält sich im allgemeinen wie Benzaldehyd. Kondensiert sich leicht[10]) mit Phenylbrenztraubensäure[11]). Überführung in Protocatechualdehyd[12]), in Isosafrol[13]). Einwirkung von Magnesiumäthyljodid[14]) und Magnesiumpropyljodid[15]) auf Piperonal. Es soll sich wie eine einbasische Säure verhalten[16]), dieses wird bestritten[17]). Wird durch Vanillin-Salzsäure rot gefärbt[18]). Gibt mit Eiweißkörpern in Gegenwart von Ferrisulfat Blaufärbung[19]). Wird vielfach für Parfümeriezwecke verwendet.

Piperonaldimethylacetal $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH(OC_3H)_2$. Aus Piperonal und methylalkoholischer Salzsäure bei 100°[20]), oder Formiminomethyläther in Methylalkohol[21]). Flüssigkeit vom Siedep. 271—272°. Spez. Gewicht 1,206.

Piperonaldiäthylacetal $CH_2 : O_2 = C_6H_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Aus Piperonal und Formiminoäthyläther in Äthylalkohol[21]). Flüssig. Siedep. 279—281°. Spez. Gewicht 1,129.

Dithiopiperonal ($CH_2 = O_2 = C_6H_3 \cdot CH_2S)_2$[22]). Farblose Krystalle aus Alkohol und Aceton vom Schmelzp. 69,5°.

Trithiopiperonal ($CH_2 = O_2 = C_6H_3 \cdot CHS)_3$. Es entstehen mit H_2S in Gegenwart von alkoholischer Salzsäure aus Piperonal ein α-Derivat, das bei 183° schmilzt, und ein β-Derivat vom Schmelzp. 236°[23]).

Piperonalphenylmercaptal $CH_2 = O_2 = C_6H_3 \cdot CH(SC_6H_5)_2$. Aus Piperonal und Thiophenol durch trocknes Salzsäuregas[24]). Krystalle aus Aceton. Schmelzp. 48°.

Piperonalmethylimid $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH = N \cdot CH_3$. Bildet sich aus Piperonal und Methylamin[25]). Wachsartige Masse von eigentümlichem Geruch. Schmelzp. 46°. Unlöslich in Wasser.

Piperonaläthylimid $CH_2 = O_2 = C_6H_3 \cdot CH = NC_2H_5$[25]). Weiße Masse vom Schmelzp. 51°.

[1]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].
[2]) Schut, Chem. Weekblad **7**, 371 [1910].
[3]) Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1188 [1906].
[4]) Hoering u. Baum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1914 [1908].
[5]) Law, Proc. Chem. Soc. **22**, 237 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1512 [1906].
[6]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 375 [1905].
[7]) Hoogewerft u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 356 [1902].
[8]) Vorländer u. Siebert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 20 [1905].
[9]) Lorenz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 791 [1881].
[10]) Scholtz u. Huber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 390 [1904]. — Scholtz u. Kipke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1699 [1904].
[11]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **333**, 254 [1904].
[12]) F. Fritzsche & Co., D. R. P. 162 882, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1060; D. R. P. 166 358, Chem. Centralbl. **1906**, I, 616.
[13]) Wallach u. Evans, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 76 [1908].
[14]) Mameli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, II, 315 [1904]; Gazzetta chimica ital. **34**, I, 358; II, 409 [1904].
[15]) Mameli u. Alagna, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 170 [1905].
[16]) Astruc u. Murco, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 944 [1900].
[17]) Meyer, Monatshefte f. Chemie **24**, 832 [1903].
[18]) Hartwich u. Winckel, Archiv d. Pharmazie **242**, 462 [1904].
[19]) Reichl, Monatshefte f. Chemie **11**, 155 [1890].
[20]) Fischer u. Giebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3058 [1897].
[21]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1016 [1898].
[22]) Manchot u. Zahn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 315 [1906].
[23]) Wörner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 146 [1896].
[24]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 886 [1885].
[25]) Andree, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 420 [1902].

Piperonalanilid $CH_2=O_2=C_6H_3-CH=N-C_6H_5$. Aus Piperonal und Anilin durch Erwärmen. Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 65°.

Piperonal-Aminoacetophenon $CH_2-O_2-C_6H_3-CH-N-C_6H_4-COCH_3$ [1]) und $CH_2=O_2=C_6H_3-CH=N-C_6H_4-CO-CH=CH-C_6H_3=O_2=CH_2$ [9]) erzeugen Lähmungszustand der hinteren Extremitäten.

Das Isomere $CH_2=O_2=C_6H_3-CH=CH-CO-C_6H_4\cdot NH_2$ [1]) hat hypnotische Wirkung.

Piperonalazin $CH_2=O_2=C_6H_3-CH=N-N=CH-C_6H_3=O_2=CH_2$. Aus Piperonal mit Hydrazinsulfat und Soda (Knöpfer[2]). Gelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 202,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Piperonalsemicarbazon $CH_2=O_2=C_6H_3-CH=N-NH-CONH_2$ [3]). Weiße Blättchen vom Schmelzp. 230—233°.

Piperonalphenylhydrazon $CH_2-O_2-C_6H_3-CH-N-NH-C_6H_5$ [2]). Krystalle vom Schmelzp. 102—103°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Alkohol und Ligroin.

Piperonaloxim $CH_2=O_2=C_6H_3-CH=NOH$ [3]). Die Antiverbindung schmilzt bei 104° [4]); 110—112° [5]). Die Synverbindung hat den Schmelzp. 146°.

Hydropiperoin $CH_2-O_2-C_6H_3-CH(OH)CH(OH)-C_6H_3-O_2-CH_2$. Entsteht aus Piperonal durch Natriumamalgam und siedendes Wasser [6]). Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 202°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem und in siedendem Wasser.

Piperonalchlorid $CH_2=O_2=C_6H_3-CHCl_2$. Durch Behandeln von Piperonal mit PCl_5 [7]). Flüssigkeit, nicht unzersetzt bei 230—240° destillierbar. Zerfällt mit Wasser.

Brompiperonal $CH_2-O_2-C_6H_2Br\cdot CHO$. Durch Bromieren von Piperonal in CS_2-Lösung [8]), oder durch Bromieren von Piperinsäure und nachfolgende Sodadestillation [9]). Nadeln aus Alkohol oder Tafeln aus Benzol. Schmelzp. 131° [10]). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Benzol oder Alkohol. Sehr flüchtig mit Wasserdampf. Natriumamalgam reduziert die Verbindung zu Piperonal.

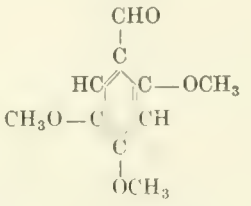
6-Nitropiperonal $CH_2=O_2-C_6H_2(NO_2)CHO$. Bildet sich durch Nitrieren von Piperonal [11]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 95,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Geht beim Belichten in Nitropiperonylsäure über [12]), ebenso beim Behandeln mit $KMnO_4$-Lösung [13]).

Asarylaldehyd, 2, 4, 5-Trimethoxybenzaldehyd.

Mol.-Gewicht 196,10.

Zusammensetzung: 61,19% C, 6,17% H, 32,64% O.

$C_{10}H_{12}O_4$.



[1]) Scholtz u. Huber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 393 [1904].

[2]) Rudolph, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 104 [1888]. — Minunni u. Angelico, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 425 [1899]. — Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].

[3]) Ott, Monatshefte f. Chemie **26**, 344 [1905].

[4]) Hantzsch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 526 [1894]. — Marcus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3656 [1891].

[5]) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 11 [1896].

[6]) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 130 [1871].

[7]) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 144 [1871].

[8]) Oelker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2593 [1891].

[9]) Fittig u. Mielck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 49 [1869].

[10]) Piccinini, Atti della R. Accad. delle Sc. di Torino **40**, März [1905].

[11]) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 134 [1871]. — Mameli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 424 [1905]. — Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2860 [1905].

[12]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**, I, 280 [1902].

[13]) Mameli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 510 [1905].

Vorkommen: Asarylaldehyd findet sich im ätherischen Öle von Acorus calamus L. (Calamusöl)[1]).

Bildung: Der Aldehyd entsteht durch Oxydation von Asaron mit Chromsäure oder $KMnO_4$[2]); aus Oxyhydrochinontrimethyläther durch Blausäure und Salzsäure in Gegenwart von $AlCl_3$[3]).

Darstellung: Fein zerriebenes Asaron wird mit gepulvertem $KMnO_4$ gemischt in siedendes Wasser eingetragen. Der Aldehyd krystallisiert beim Erkalten aus, der Rest wird durch Ausschütteln mit Äther gewonnen[3])[4]). Das von freien Säuren und Phenolen befreite Kalmusöl wird in ätherischer Lösung mit Natriumbisulfit behandelt und dann mit Soda zersetzt[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 114°. Beginnt schon bei 100° zu sublimieren. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf 150° bildet sich Asaron und Trimethoxy-β-methylzimtsäure. Mit HCl bei Wasserbadtemperatur entsteht ein Triphenylmethanderivat[5]).

Asarylaldoxim $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH = NOH$. Aus Asarylaldehyd und Hydroxylamin oder aus Asaron mit Isoamylnitrit und Salzsäure[6]). Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 138,3°.

Asarylaldazin $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2—CH = N—N = CH \cdot C_6H_2 \cdot (OCH_3)_3$[7]). Gelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer aus Nitrobenzol. Schmelzp. 263°. In den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Asarylaldehydphenylhydrazon $(CH_3O)_3C_6H_2—CH = N—NH—C_6H_5$[2]). Gelbe Prismen.

Asarylaldehyd-β-naphthylamin $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2—CH = N—C_{10}H_7$. Bildet sich aus den Komponenten in alkoholischer Lösung[4]). Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 134°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Diasarylaldehydbenzidin $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2—CH = N—C_6H_4—C_6H_4—N = CH—C_6H_2 \cdot (OCH_3)_3$[8]).

Asarylaldehydsemicarbazon $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2—CH = N—NH—CO—NH_2$[4]). Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 205—206°.

Asarylaldehyddiäthylacetal $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Bildet sich durch Sättigen der abs. alkoholischen Lösung von Asarylaldehyd mit HCl-Gas bei 0°[9]). Derbe Krystalle vom Schmelzp. 101,5°. Leicht löslich in starkem, schwer löslich in verdünntem Alkohol.

Trimethoxybenzalaceton $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH = CH—CO—CH_3$. Aus Asarylaldehyd, Aceton in Alkohol mit Natronlauge[10]). Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 96,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

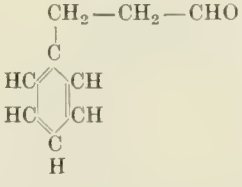
Trimethoxybisacetophenon $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Durch Erwärmen von Asarylaldehyd und Acetophenon mit Natronlauge auf 50—60°[11]). Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 119—120°.

Hydrozimtaldehyd.

Mol.-Gewicht 134,08.

Zusammensetzung: 80,55% C, 7,52% H, 11,93% O.

$C_9H_{10}O$.



---

[1]) Thoms u. Beckstroem, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1023 [1901]; **35**, 3189 [1902].

[2]) Butlerow u. Rizza, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 3 [1887].

[3]) Gattermann u. Eggers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 289 [1899].

[4]) Fabinyi u. Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1212 [1906].

[5]) Fabinyi u. Széki, Pharmaz. Post **1910**, 837.

[6]) Fabinyi, Zeitschr. f. physikal. Chemie **12**, 578 [1893].

[7]) Gattermann u. Eggers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 290 [1899].

[8]) Fabinyi u. Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1213 [1906].

[9]) Beckstroem, Archiv d. Pharmazie **242**, 103 [1904].

[10]) Beckstroem, Archiv d. Pharmazie **242**, 102 [1904].

[11]) Fabinyi u. Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1216 [1906].

Vorkommen: Hydrozimtaldehyd kommt im Ceylonzimtöl vor (Cinnamomum ceylarum)[1]).

Bildung und Darstellung: Entsteht durch Destillation eines Gemisches von hydrozimtsaurem und ameisensaurem Calcium[2]); aus Allylbenzoloxyd durch Destillation oder durch Einwirkung von Natriumdisulfit[3]). Durch Reduktion des Zimtaldehydmethylacetals mit Natriumalkoholat und Verseifung des Acetales mit 3proz. Schwefelsäure[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 104—105° bei 13 mm, 221—224° bei 744 mm. Die Natriumdisulfitverbindung bildet ein Krystallpulver.

Hydrozimtaldehyddimethylacetal $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(OCH_3)_2$ [4]). Öl vom Siedep. 240—241°; 114° bei 15 mm. Fruchtätherartiger Geruch.

Hydrozimtaldoxim $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=NOH$ [5]). Lange Prismen vom Schmelzp. 93—94,5°. Löslich in Alkohol und Äther.

Hydrozimtaldehydsemicarbazon $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=N-NH-CO-NH_2$ [6]). Farblose Krystalle vom Schmelzp. 127°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

m-Chlorhydrozimtaldehyd $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. Durch Destillation von m-chlorhydrozimtsaurem und ameisensaurem Calcium[7]). Öl vom Siedep. ca. 240°.

Phenyl-α, β-dichlorpropionaldehyd $C_6H_5-CHCl-CHCl-CHO$. Durch Chlorierung von Zimtaldehyd in $CHCl_3$-Lösung[8]). Krystalle, leicht löslich in Äther und Alkohol. Die Verbindung zersetzt sich leicht in Chlorzimtaldehyd und Salzsäure.

Phenyl-α, β-dibrompropionaldehyd $C_6H_5-CHBr-CHBr-CHO$. Durch Einwirkung von Brom auf Zimtaldehyd in $CHCl_3$-Lösung[9]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. etwa 100° unter Zersetzung. Zerfällt leicht in Phenylbromacrolein und Bromwasserstoff.

α-Methylhydrozimtaldehyd $C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-CHO$. Bildet sich beim Destillieren von α-methylhydrozimtsaurem und ameisensaurem Calcium[10]); beim Erhitzen von 2-Methyl-3-phenylpropandiol mit Schwefelsäure auf 120—130° [11]). Öl vom Siedep. 226—227°.

p-Methylhydrozimtaldehyd $CH_3 \cdot C_6H_4-CH_2-CH_2-CHO$. Durch Destillation von p-methylhydrozimtsaurem und ameisensaurem Calcium im CO_2-Strom[12]). Farbloses Öl vom Siedep. 220—230°, das sich leicht oxydiert.

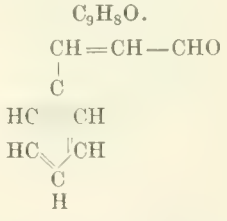
p-Methoxyhydrozimtaldehyd $CH_3O \cdot C_6H_4-CH_2-CH_2-CHO$ [13]). Krystalle vom Schmelzp. 263—265°.

Zimtaldehyd, Phenpropenylal.

Mol.-Gewicht 132,06.

Zusammensetzung: 81,78% C, 6,10% H, 12,12% O.

C_9H_8O.



[1]) Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 52 [1902].
[2]) Gerdeisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1080 [1890].
[3]) Fourneau u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 662 [1905].
[4]) Fischer u. Hoffa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1991 [1898].
[5]) Dollfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1971 [1893].
[6]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 1326 [1905]. — Michael u. Garner, Amer. Chem. Journ. **35**, 265 [1906].
[7]) Miller u. Rhode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1082 [1890].
[8]) Naar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 247 [1891].
[9]) Zincke u. Hagen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1814 [1884].
[10]) Miller u. Rhode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1080 [1890]. — Errera, Gazzetta chimica ital. **21**, 78 [1891].
[11]) Hackhofer, Monatshefte f. Chemie **22**, 105 [1901].
[12]) Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3757 [1906].
[13]) Fourneau u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 663 [1905].

Vorkommen: Zimtaldehyd findet sich im Zimtrindenöl[1]) und im Zimtwurzelöl[2]) (Cinnamomum ceylanicum Breyne), im Cassiaöl (Cinnamomum Cassia Bl.)[3]), im japanischen Zimtöl (Cinnamomum Loureirei Nees)[4]); wahrscheinlich auch im ätherischen Öl von Cinnamomum spec., C. Oliveri Bail.[5]). Kommt vor im Patschuliöl (Pogostemon Patschouli)[6]) und im ätherischen Öl von Myrrha electa[7]), im ätherischen Öl von Melalenca bracteata[8]), im Rasamalaharz[9]).

Bildung: Bildet sich durch Oxydation von Styron mit Platinmohr[10]), oder durch Glühen von zimtsaurem und ameisensaurem Calcium[11]). Durch Behandeln von Bittermandelöl und Acetaldehyd mit Salzsäuregas[12]); ferner bei der Verdauung von Fibrin durch Pankreas[13]).

Darstellung: Das Zimtöl wird durch Destillation des Bastes von Cinnamomum ceylanicum Breyne mit Salzwasser gewonnen, dieses dann mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt und der krystallinische Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; darauf wird der Aldehyd mit Dampf abdestilliert und mit Äther ausgeschüttelt[14]). Ein Gemisch von 10 T. Benzaldehyd, 15 T. Acetaldehyd, 900 T. Wasser und 10 T. einer 10proz. Natronlauge wird 8—10 Tage bei ca. 30° sich selbst überlassen. Der gebildete Aldehyd wird dann mit Äther ausgeschüttelt und im Vakuum destilliert[15]).

Reinigung und Bestimmung: Der Aldehyd wird mit konz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die mit Alkohol gewaschene Doppelverbindung durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt[16])[14]). Die Reinigung kann auch über das Salpetersäure-Additionsprodukt[17]) oder durch Destillation erfolgen[14]).

Quantitative Bestimmung als Bisulfitverbindung[18]); hierbei ist ein Überschuß an Natriumbisulfit zu vermeiden, da sich sonst leicht die wasserlösliche Verbindung $C_6H_5C_2H_3(SO_3)Na \cdot CH(OH)SO_3Na$ bildet. Bestimmung als Semioxamazon[19]); mit Hilfe des Brechungsindex[20]). Im Cassiaöl[21]).

Physiologische Eigenschaften: Antiseptische Eigenschaften[22]). In 0,04proz. Lösung wirkt Zimtaldehyd entwicklungshemmend auf einige Bakterien[23]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses bis gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl von charakteristischem Geruch. Erstarrungsp. −7,5°. Siedet bei gewöhnlichem Druck bei ca. 252° unter teilweiser Zersetzung; bei 20 mm Siedep. 128—130° ohne Zersetzung und bei 10 mm Siedep. 118—120°. Spez. Gewicht bei 15° 1,054—1,058; bei 24° dagegen 1,0497. Brechungsindex: $n_{D_{20^\circ}} = 1{,}61949$[24]); dieser Index ist der höchste, der bei ätherischen

---

[1]) Dumas u. Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **57**, 305 [1834]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 50 [1835]. — Blanchet, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 163 [1833]. — Mulder, Poggendorffs Annalen d. Physik **41**, 398 [1837]. — Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1902**, 64.

[2]) Holmes, Pharmaceutical Journ. **20**, 749 [1890]. — Pilgrim, Pharmac. Weekblad **45**, 1325 [1908]; **46**, 50 [1909].

[3]) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **12**, 24 [1834]; **13**, 76 [1835]; **14**, 50 [1835]; Annales de Chim. et de Phys. [2] **57**, 305 [1834]. — Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chemie **51**, 316 [1895].

[4]) Shimoyama, Apoth.-Ztg. **11**, 537 [1896]. — Keimazu, Journ. Pharm. of Japan **1906**.

[5]) Baker, Pharmaz. Ztg. **42**, 859 [1897].

[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1904**, 72.

[7]) v. Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **245**, 427 [1907].

[8]) Baker u. Smith, The Chemist and Druggist and Pharmacist of Australia **26**, 6 [1911].

[9]) Tschirch, Die Harze und Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 319.

[10]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 370 [1855].

[11]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 105 [1856].

[12]) Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 350 [1856].

[13]) Ossikovszky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 326 [1880].

[14]) Peine, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2109 [1884].

[15]) Krszysica, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2117 [1884].

[16]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 271 [1853].

[17]) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 65 [1835].

[18]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1890**, 12; Okt. **1890**, 12. — Sadtler, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 303 [1904].

[19]) Hanuš, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 817 [1903].

[20]) Hill, Chemist and Druggist **76**, 959 [1910]; Amer. Parfumer **5**, 117 [1910].

[21]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1910**, 30.

[22]) Kobert, Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1906**, 162.

[23]) Kozai, Bulletin of the Imp. Central Agric. Experim. Station of Japan **1**, 69 [1906].

[24]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 18, 31 [1886].

Ölen beobachtet worden ist. Molekulare Verbrennungswärme 1112,9 Cal. Spektroskopisches Verhalten[1]). Zimtaldehyd ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol. Wird an der Luft zu Zimtsäure oxydiert; mit Oxydationsmitteln dagegen zu Benzaldehyd und Benzoesäure. Gibt durch Luftoxydation und Behandeln mit starken Säuren Harze[2]). In Nitrobenzollösung der Lichteinwirkung ausgesetzt, geht er in Zimtsäure über[3]). Durch Einleiten von Ozon in die gekühlte Chloroformlösung entsteht ein Ozonid[4]). Durch Reduktion bildet sich Zimtalkohol, dann Phenylpropylalkohol und Allylbenzol[5]); durch elektrolytische Reduktion dagegen Harze[6]). Nach Überführung des Aldehyds in das Diacetat[7]) kann er dann leicht zu Zimtalkohol reduziert werden[7]). Durch Chlor in der Wärme entsteht Tetrachlorzimtöl $C_9H_4Cl_4O$[8]). Bildet mit Anilin ein Zimtanilid, mit Anilin und Salzsäure bei 200° Phenylchinolin. Einwirkung auf Aceton[9]), auf Acetylaceton[10])[11]), Malonester[11]). Über die Menge des Aldehyds in den Ölen[12]). Gibt mit Vanillin-Salzsäure[13]) und Sesamöl und konz. Salzsäure[14]) rote bis rotviolette Färbung; mit 50 proz. Schwefelsäure, Ferrisulfat und Eiweißkörpern entsteht dunkelblaue Färbung[15]). Mit Hämoglobin ein charakteristisches Spektrum[16]).

Additionsprodukte: Durch HCl-Gas entsteht $C_9H_8O \cdot HCl$[8]); durch kalte konz. Salpetersäure bildet sich $C_9H_8O \cdot HNO_3$[8]). — $C_9H_8O \cdot NH_4HSO_3$[17]). Blättchen. — $C_9H_8O \cdot NaHSO_3$[17])[18]). Nadeln. — $C_9H_8O \cdot KHSO_3$[17]). Schuppen. — Oxalsaurer Zimtaldehyd: $2\,C_9H_8O - C_2H_2O_4$[19]). Schmelzp. 60—62°. — $C_9H_8O \cdot H_2S_4$[20]) mit Wasserstoffpersulfid. Feste Verbindung mit stark elektrischen Eigenschaften. — Zimtaldehyd-Hydrochinon: $2\,C_9H_8O$. $C_6H_6O_2$. Durch Lösen von Hydrochinon in dem Aldehyd[21]). Spießförmige Krystalle vom Schmelzp. 53—55°.

Trithiozimtaldehyd $(C_6H_5-CH=CH-CHS)_3$. Beim Einleiten von H_2S in Zimtaldehyd bei Gegenwart von Alkohol und konz. Salzsäure entstehen zwei Verbindungen[22]). α-Derivat vom Schmelzp. 167°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform. β-Derivat. Prismen. Schmelzp. 213°. Schwer löslich in Eisessig; beinahe unlöslich in kaltem Benzol, Alkohol und Äther.

Zimtaldehydphenylmercaptal $C_6H_5-CH=CH-CH(SC_6H_5)_2$. Bildet sich aus Zimtaldehyd durch Thiophenol und trocknes Salzsäuregas[23]). Glänzende Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 80—81°.

Zimtaldehyddithioglykolsäure $C_6H_5-CH=CH-CH(SCH_2COOH)_2$. Aus Zimtaldehyd und Thioglykolsäure beim Vermischen[24]). Blätter aus Wasser. Schmelzp. 142—143°.

Hydrocinnamid $(C_6H_5-CH=CH-CH)_3N_2$. Durch Einleiten von NH_3-Gas in Zimtöl[25]). Durch Stehenlassen einer ätherischen Zimtaldehydlösung mit konz. wässerigem Am-

[1]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
[2]) Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 149 [1840].
[3]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 375 [1905].
[4]) Harries u. Temme, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 169 [1907].
[5]) Rügheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 122 [1874].
[6]) Law, Journ. Chem. Soc. **89**, 1512 [1906].
[7]) Barbier u. Léser, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 858 [1905].
[8]) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 60 [1835].
[9]) Lippmann u. Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1629 [1905].
[10]) Ruhemann, Proc. Chem. Soc. **20**, 206 [1904]; Journ. Chem. Soc. **85**, 1458 [1904].
[11]) Knoevenagel u. Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4483 [1904].
[12]) Burgess, The Analyst **29**, 78 [1904]. — Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1904**, 95.
[13]) Hartwick u. Winckel, Archiv d. Pharmazie **242**, 462 [1904].
[14]) Reich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 452 [1908].
[15]) Reich, Monatshefte f. Chemie **11**, 155 [1890].
[16]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sc. **1907**, 217.
[17]) Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 275 [1853].
[18]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3304 [1898].
[19]) Baeyer u. Villinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1211 [1902].
[20]) Brunner u. Vuilleumier, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **46**, 436 [1908].
[21]) Baeyer u. Villinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1210 [1902].
[22]) Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1452 [1891].
[23]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 885 [1885].
[24]) Bongartz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 481 [1888].
[25]) Laurent, Journ. f. prakt. Chemie **27**, 309 [1842]. — Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 65 [1835]. — Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 157 [1840].

moniak[1]). Nadeln vom Schmelzp. 106°. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240—250° nicht verändert.

Cinnamylidenimid $C_6H_5-CH=CH-CH=NH$[2]). Das Chlorhydrat bräunt sich bei 100° und zerfällt mit H_2O sofort in Zimtaldehyd und NH_4Cl.

Zimtaldoxim. α-anti-Derivat entsteht neben dem β-Derivat. Durch Ligroin entzogen[3]). Schmelzp. 64—65°. β-syn-Derivat aus Zimtaldehydhydrocyanid und Hydroxylamin in Gegenwart von Alkohol[4]). Seidenglänzende Nadeln aus Benzol oder Wasser. Schmelzp. 138,5°. Fast unlöslich in Äther, Alkohol und Chloroform, ebenso in Alkalien. Beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 70° bildet sich Isochinolin.

Cinnamylidenmethylamin $C_6H_5-CH=CH-CH=NCH_3$. Bildet sich aus Zimtaldehyd und wässeriger Methylaminlösung[5]). Hellgelbe Blättchen, meist hellgelbes Öl. Siedep. 134 bis 141° (bei 16 mm). Leicht löslich in Alkohol. Sehr unbeständig.

Cinnamylidenäthylamin $C_6H_5-CH=CH-CH=NC_2H_5$[5]). Hellgelbes Öl, welches sich bald in eine braune Masse verwandelt. Siedep. 143—145° (bei 20 mm).

Zimtaldazin, Cinnamalazin $C_6H_5-CH=CH-\underset{\diagdown N\diagup}{CH}\ \underset{\diagup N\diagdown}{HC}-CH=CH-C_6H_5$. Aus Zimtaldehyd, Hydrazinsulfat und Soda[6]). Goldgelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 164°; 162°. Schwer löslich in Äther.

Zimtaldehydphenylhydrazon. Aus Zimtaldazin mit Phenylhydrazin (Knöpfer)[7])[8]). Schmelzp. 168°. Leicht löslich in Äther.

Cinnamalurethan $C_6H_5-CH=CH-CH(NHCO_2C_2H_5)_2$. Dargestellt aus Zimtöl, Äthylurethan und Salzsäure[9]). Sehr feine Nadeln. Schmelzp. 135—142°. In heißem Alkohol leicht löslich.

Cinnamaldiureid $C_6H_5-CH=CH-CH(NH-CO-NH_2)_2$. Beim Schütteln von Zimtaldehyd mit einer konz. wässerigen Harnstofflösung[10]). Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 171—172°.

Cinnamylidenmethylsemicarbazid $C_6H_5-CH=CH-CH=N\cdot N(CH_3)-CO-NH_2$[11]). Farblose Nadeln aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp. 155°.

Zimtaldehydsemioxamazon $C_6H_5-CH=CH-CH=N-NH-CO-CO-NH_2$[12]). Schmilzt bei 274° unter Zersetzung.

Zimtanilid $C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_6H_5$. Bildet sich durch Erwärmen von Zimtaldehyd mit Anilin[13]). Gelbe Blätter aus Alkohol. Schmelzp. 109°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther; schwer löslich in Wasser. Salze[13]) (Peine).

Cinnamalpseudocumidin $C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_9H_{11}$. Dargestellt aus Zimtaldehyd und Pseudocumidin[14]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 105—106°.

Cinnamalnaphthylamin $C_6H_5-CH=CH-CH=N\cdot C_{10}H_7$[14]). α-Derivat. Blätter und Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 65°. — β-Derivat. Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 95—96°.

Cinnamylidenaminophenol $C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_6H_4OH$. Durch Schütteln einer Lösung Aminophenol in verdünnter Essigsäure mit Zimtaldehyd[15]). — o-Derivat. Glänzende Blättchen aus Alkohol, leicht löslich in Äther und Alkohol. Schmelzp. 79°. — p-Derivat. Hellgrüne Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig. Schmelzp. 223°.

---

[1]) Peine, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2110 [1884].
[2]) Busch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2138 [1896].
[3]) Bamberger u. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3428 [1894].
[4]) Bornemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1512 [1886].
[5]) Andree, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 423 [1902].
[6]) Curtius u. Jay, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 49 [1889]. — Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].
[7]) Andree Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 423 [1902].
[8]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 575 [1884].
[9]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1079 [1874].
[10]) Biginelli, Gazzetta chimica ital. [1] **23**, 382 [1883].
[11]) Young u. Oates, Journ. Chem. Soc. **79**, 666 [1901].
[12]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 590 [1897].
[13]) Döbner u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1665 [1883]. — Peine, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2117 [1884].
[14]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 384 [1887].
[15]) Hägele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2754 [1892].

Zimtaldehyddimethylacetal $C_6H_5-CH=CH-CH(OCH_3)_2$. Aus Zimtaldehyd, salzsaurem Formiminomethyläther und Methylalkohol unter Abkühlung[1]; aus Zimtalkohol, methylalkoholischer Salzsäure durch mehrtägiges Stehenlassen[2]). Flüssigkeit von zimtartigem Geruch. Siedep. 125—127° (bei 11 mm). Spez. Gewicht 1,021 (bei 17°).

Zimtaldehyddiäthylacetal $C_6H_5-CH=CH-CH(OC_2H_5)_2$. Aus Zimtaldehyd und salzsaurem Formiminoäthyläther in stark gekühltem Alkohol[1]). Riecht schwach zimtartig. Siedep. 264—266°.

Zimtaldehyddiacetat $C_6H_5-CH=CH-CH(OCOCH_3)_2$. Bildet sich beim Aufkochen von Zimtaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid[3]). In Alkohol leicht lösliche, perlmutterglänzende Tafeln vom Schmelzp. 84—85°.

Cinnamylidenessigsäure $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-COOH$. Kommt in 2 Formen vor: die stabile Form bildet sich aus Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid[4]), oder Malonsäure in Gegenwart von Anilin[5]). Neben der labilen Form aus Phenylbutindicarbonsäure[6]). Tafeln vom Schmelzp. 165—166°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol. — Labile Form[6]): In Benzollösung in Gegenwart von Jod rasche Umwandlung in die stabile Form[7]). Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 138°. Löslich in Benzol.

Cinnamylidenmalonsäure $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOH)_2$. Aus Zimtaldehyd, Malonsäure und Essigsäure bei 100° [8]), eventuell unter Lichtabschluß[9]); aus Zimtaldehyd, Malonsäure und alkoholischem NH_3 [10]) oder Diäthylamin[11]). Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 208° unter Entwicklung von CO_2. Am Sonnenlicht geht die Säure in eine in Alkohol viel löslichere isomere farblose vom Schmelzp. 180° über.

Cinnamylidenhippursäure $C_6H_5-CH=CH-CH=C(NH-CO-C_6H_5)-COOH$. Entsteht aus dem Azolacton durch Erwärmen mit NaOH [12]). Gelbe Nadeln aus Alkohol, die unter Zersetzung bei 238° schmelzen.

Cinnamylidenacetophenon $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_5$[13]). Bildet sich aus Zimtaldehyd, Acetophenon in abs. Alkohol durch Natriumäthylat[14]). Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 102°. Die Verbindung besitzt nicht die physiologischen Eigenschaften des Acetophenons; sie ist überhaupt so gut wie wirkungslos.

Cinnamylidenaceton $(C_6H_5-CH=CH-CH=CH)_2CO$. Aus Zimtaldehyd, Aceton und Natronlauge[15]), oder in abs. alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat[16]). Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 142°.

1^2-α-Chlorzimtaldehyd, Phenyl-α-chloracroleïn $C_6H_5-CH=CCl-CHO$. Aus Phenyl-α,β-dichlorpropionaldehyd durch Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat[17]). Trimertrische Krystalle aus Äther-Ligroin. Schmelzp. 34—36°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1^2-α-Bromzimtaldehyd, Phenyl-α-bromacroleïn $C_6H_5-CH=CBr-CHO$. Aus Zimtaldehyd in Essigsäure mit Brom und K_2CO_3 in der Siedehitze[18]). Prismen aus Äther. Schmelzp. 72—73°. Sehr beständige Verbindung, addiert kein Brom mehr.

Nitrozimtaldehyd $C_6H_4(NO_2)-CH=CH-CHO$.

[1]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1016 [1898].

[2]) Fischer u. Hoffa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1990 [1898].

[3]) Thiele u. Meisenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **306**, 253, Anm. [1899]. — Rebuffat, Gazzetta chimica ital. **20**, 158 [1890].

[4]) Perkin, Jahresber. d. Chemie **1877**, 791.

[5]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2616 [1888]. — Riiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2742 [1905].

[6]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1441 1895]. — Liebermann u. Riiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2402 [1900].

[7]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1446 [1895].

[8]) Stuart, Journ. Chem. Soc. **49**, 365 [1886].

[9]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1439 [1895]. — Thiele u. Meisenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **306**, 252 [1899].

[10]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2617 [1898].

[11]) Knoevenagel, D. R. P. 164 296; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1702.

[12]) Erlenmeyer u. Matter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **337**, 271 [1904].

[13]) Scholtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1730 [1895].

[14]) Hinrichsen u. Lohse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **336**, 341 [1904].

[15]) Diehl u. Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2320 [1885].

[16]) Hinrichsen u. Triepel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **336**, 197 [1904].

[17]) Naar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 246 [891].

[18]) Zincke u. Hagen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1815 [1884].

o-Nitrozimtaldehyd. Durch Kochen von o-Nitrobenzyl-β-milchsäurealdehyd + Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid[1]). Neben dem p-Derivat beim Nitrieren von Zimtaldehyd[2]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 127°. Leicht löslich in kochendem Wasser und $CHCl_3$. Beständig gegen die Lichteinwirkung[3]). Bei der Reduktion entsteht Chinolin.

m-Nitrozimtaldehyd. Bildet sich aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd und Natronlauge[4]). Durch Kochen der Verbindung m-Nitrophenylmilchsäurealdehyd-Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid[5]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 116°. Schwer löslich in heißem Wasser, in kaltem Alkohol und Äther; leicht löslich in Benzol und Eisessig.

p-Nitrozimtaldehyd. Dargestellt durch Nitrieren von Zimtaldehyd[2]). Bildet sich beim Kochen von rohem p-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit Essigsäureanhydrid[6]). Nadeln vom Schmelzp. 141—142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

α-Methylzimtaldehyd $C_6H_5—CH = C(CH_3)—CHO$. Bildet sich aus Benzaldehyd, Propionaldehyd und Natronlauge[7]); aus 2-Methyl-3-phenylpropanol (3)—al(1) durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung[8]). Hellgelbes Öl, das über die Natriumbisulfitverbindung gereinigt wird. Siedep. 131—132° (bei 16 mm)[9]).

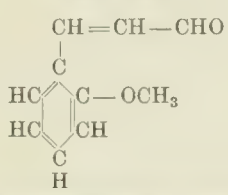
o-Cumaraldehyd, 2-Phenolpropenylal $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH—CHO$. Aus Glyko-o-cumaraldehyd durch Einwirkung von Emulsin in Gegenwart von Wasser[10]). Lange Nadeln. Schmelzp. 133°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. Eisenchlorid fällt in der wässerigen Lösung einen schmutzigroten Niederschlag.

o-Methoxyzimtaldehyd, β-Methyläthercumaraldehyd.

Mol.-Gewicht 162,08.

Zusammensetzung: 74,04% C, 6,22% H, 19,74% O.

$C_{10}H_{10}O_2$.



Vorkommen: Kommt bisweilen im chinesischen Zimtcassiaöl (Cinnamomum cassia) vor[11]).

Bildung: Entsteht aus Methyläthersalicylaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge bei längerem Stehen[11]).

Physiologische Eigenschaften: Färbt die Haut intensiv gelb.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flache Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 45—46°. Siedep. ca. 295° (bei gewöhnlichem Druck) unter teilweiser Zersetzung. Siedep. 160 bis 161° (bei 12 mm). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; schwer löslich in Ligroin. Äußerst zersetzlich, selbst unter Abschluß von Licht und Luft. Wird durch Permanganatlösung zu Methylsalicylsäure (Schmelzp. 99°) oxydiert. Mit Silberoxyd entsteht β-Methylcumarsäure.

3-Nitro-o-methoxyzimtaldehyd $NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot (OCH_3)—CH = CH—CHO$. Bildet sich aus dem Silbersalz des 3-Nitro-o-cumaraldehyds durch Behandeln mit CH_3J[12]). Gelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 115°. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 140° Nitrochinolin.

---

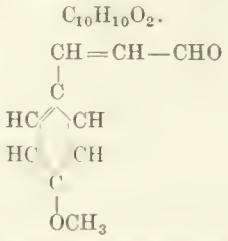
[1]) Baeyer u. Drewsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2207 [1883].
[2]) Diehl u. Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2336 [1885].
[3]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**, I, 281 [1902].
[4]) Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 484 [1885].
[5]) Göhring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 720 [1885].
[6]) Göhring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 372 [1885].
[7]) Miller u. Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 526 [1886].
[8]) Hackhofer, Monatshefte f. Chemie **22**, 103 [1901].
[9]) Scholtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1937 [1899].
[10]) Tiemann u. Kees, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1962 [1885].
[11]) Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 316 [1895].
[12]) Miller u. Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1716 [1889].

o-Methoxyzimtaldoxim $C_6H_4(OCH_3)-CH=CH-CH=NOH$. Schmelzp. 125—126°.
o-Methoxyzimtaldehydphenylhydrazon $C_6H_4(OCH_3)-CH=CH-CH=N-NH-C_6H_5$. Schmelzp. 116—117°.

p-Methoxyzimtaldehyd.

Mol.-Gewicht 162,08.
Zusammensetzung: 74,04% C, 6,22% H, 19,74% O.

$C_{10}H_{10}O_2$.



Vorkommen: p-Methoxyzimtaldehyd findet sich im Esdragonöl[1]) (Artemisia dracunculus).

Bildung: Entsteht aus Anisaldehyd, Acetaldehyd und Natronlauge durch längeres Stehen (ca. 7 Tage) bei Zimmertemperatur; zum Schluß geringe Erwärmung[2]). Ausbeute sehr gering.

Darstellung: Esdragonöl liefert nach Entfernung der Terpene und des Esdragols durch fraktionierte Destillation p-Methoxyzimtaldehyd[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 58°. Siedep. 170°; 173—176° bei 14 mm. $d_4^{15} = 1{,}137$. Der Aldehyd gibt mit Natriumbisulfit ein schwerlösliches Additionsprodukt, das auch gegen Spaltung ziemlich beständig ist[4]). Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird Anissäure gebildet; mit Silberoxyd dagegen entsteht p-Methoxyzimtsäure vom Schmelzp. 170°.

p-Methoxyzimtaldehydphenylhydrazon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH-CH=N-NHC_6H_5$. Bildet sich durch Vereinigung der Komponenten in alkoholischer Lösung[2]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 136—137°.

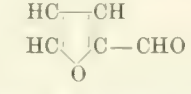
p-Methoxyzimtaldehydsemicarbazon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH-CH=N-NH-CO-CH_3$. Durch Behandeln von p-Methoxyzimtaldehyd mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 199°[1]); 222°[4]).

p-Methoxyzimtaldoxim $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH-CH=NOH$. Krystalle vom Schmelzp. 154°[1]).

Furfurol.

Mol.-Gewicht 96,03.
Zusammensetzung: 62,48% C, 4,20% H, 33,32% O.

$C_5H_4O_2$.



Vorkommen: Fufurol findet sich im Vorlauf des Nelkenöles (Eugenia caryophyllata Thumb)[5]), im Vorlauf des Irisöles[6]), im ätherischen Öl von Iris versicolor L.[7]), im Petit-

[1]) Daufresne, Thèse de Paris 1909; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 875 [1907]; Bulletin des Sc. pharmacol. **10**, 11 [1908]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 330 [1908].
[2]) Scholtz u. Wiedemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 853 [1903].
[3]) Daufresne, Thèse de Paris, 1909; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 875 [1907]; Bulletin des Sc. pharmacol. **10**, 11 [1908]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 330 [1908].
[4]) Gildemeister, Die ätherischen Öle. Leipzig 1910. **1**, 444.
[5]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 154 [1897]. — Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1896**, 57.
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1907**, 53; Okt. **1908**, 62.
[7]) Power u, Salway, Amer. Journ. of Pharmazy **83**, 2 [1910].

grainöl (Citrus Bigaradia Risso)[1]), im Lavendelöl (Lavendula vera L.)[2]), im Ceylonzimtöl (Cinnamomum ceylanicum)[3]), im westindischen Sandelholzöl (Amyris spec.)[4]), im Abelmoschusöl (Hisbiscus Abelmoschus L.)[5]), im Bayöl (Pimenta und Myrcia spec.)[6]), im Kadeöl[7]), im Öl von Apocynum androsaemifolium L.[8]); im Destillationswasser von Kümmelöl (Carum carvi L.) und von Moschuskörnern[9]), im Cypressenöl (Cupressus sempervirus L.)[10]), im Vetiveröl (Andropogon spec.)[11]), im Kaffeeöl[12]); im Manila Kopal[13]). In den Blüten von Trifolium incarnatum[14]) und Trifolium pratense L.[15]). Kommt vor im röstigen, aromatischen Malze, daher in den meisten Bierwürzen, jedoch nur selten in den Bieren selbst[16]).

Bildung: Furfurol entsteht beim Destillieren oder Erhitzen der meisten Kohlenhydrate und Glykoside. Es bildet sich bei der Destillation von Kleie mit Schwefelsäure[17]) oder mit Chlorzinklösung[18]); ebenso von Sägemehl oder Getreidemehl[19]); bei der Destillation von Zucker[20]), auch unter Zusatz von Schwefelsäure und Braunstein[21]). Furfurol entsteht beim vorsichtigen trocknen Erhitzen von Inosit[22]); beim Darren des Malzes[23]); bei der Destillation von Seealgen, Moosen, Flechten mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure[24]); bei der trocknen Destillation des Holzes[25]), der Cellulose[26]) Oxycellulose[27]), ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 200°[28]); beim Rösten von Kaffee, beim Backen von Brot[29]); beim Destillieren von Kirschgummi, Gummi arabicum, Traganthgummi, Arabinose, Xylose mit Schwefelsäure (1 : 3)[30]); beim Erhitzen von Brotkruste, Stärke für sich auf 200° oder unter Zusatz von Säuren auf 100°[31]); durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure[32]), von Eiweißkörpern mit Schwefelsäure[33]); durch Hydrolyse verschiedener Traganthsorten[34]). Bildet sich beim Kochen von Rohrzuckerlösungen[35]); da es beim Kochen von Zucker mit Wasser oder mit verdünnter Wein-

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1902**, 65.
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1903**, 44.
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1901**, 65.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1903**, 72.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1899**, 36.
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1901**, 12.
[7]) Pépin, Recherches sur l'huile de cade vraie. Paris 1908; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 49, 248 [1906].
[8]) Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 734 [1909].
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1899**, 32.
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1903**, 23; April **1904**, 32.
[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1900**, 46.
[12]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1852 [1902].
[13]) Brooks, Philippine Journ. of Sc. **5** A., 185 [1910].
[14]) Rogerson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1004 [1910].
[15]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **97**, 232 [1910].
[16]) Brand, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **21**, 255 [1898].
[17]) Fownes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 52 [1845]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **17**, 460 [1846].
[18]) Babo, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 100 [1853].
[19]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 301 [1840]. — Emmel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **28**, 249 [1838].
[20]) Völckel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 65 [1853].
[21]) Döbereiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 141 [1832].
[22]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **9**, 551 [1908].
[23]) Cross, Bevan u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2006 [1895].
[24]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 284 [1850]. — Oliveri u. Peratoner, Gazzetta chimica ital. **19**, 635 [1889]. — Bieler u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 114 [1890].
[25]) Völckel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 65 [1853]. — Hill, Amer. Chem. Journ. **3**, 36 [1881/82].
[26]) Erdmann u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2403 [1910].
[27]) Tromp de Haas u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **284**, 296 [1895].
[28]) Williams, Jahresber. d. Chemie **1872**, 769.
[29]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 382 [1896].
[30]) Stone u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 237 [1888].
[31]) Sestini, L'Orosi **21**, 109 [1898].
[32]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 197 [1870].
[33]) Udransky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 392 [1888].
[34]) Hilger u. Dreyfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1180 [1900].
[35]) La Wall, Amer. Journ. of Pharmacy **81**, 394 [1909].

oder Milchsäure entsteht, so ist es im Bier und im Branntweinfuselöl enthalten[1]). Entsteht bei der Destillation gegorener Maischen[2]); soll sich aber nur dann bilden, wenn man Würzen vergärt, deren Rohmaterial mit Säuren aufgeschlossen sind, oder wenn vergorene Maischen mit direktem Feuer abgetrieben werden[3]). Entsteht bei der Alkoholgärung[4]) oder bei der Bereitung von Branntwein aus Weinen[5]). Furfurol soll im Stoffwechselprodukt der Hefe sein[2])[6]); dieses wird bestritten[7]). Tritt als Spaltungsprodukt verschiedener tierischer Nucleinsäuren auf (Milz, Pankreas, Leber, Tuberkelbacillen)[6]). Es entsteht ferner durch Spaltung von Glykuronsäure mit Salzsäure[8]). Bildet sich in Blättern und Komposterde[9]).

Darstellung: Furfurol wird dargestellt, indem man 1 T. Kleie mit 4 T. Schwefelsäure (1 : 3) destilliert, bis 3 T. übergegangen sind; dann wird das Destillat mit Soda neutralisiert und unter Zusatz von Soda wieder destilliert. Das Destillat wird fraktioniert und das rohe Furfurol mit verdünnter Schwefelsäure und etwas $K_2Cr_2O_7$ einige Stunden erhitzt. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wird rektifiziert[10]). Gerstenstroh wird mit 40 proz. Schwefelsäure destilliert, wobei durch Zufluß von Wasser die Flüssigkeit immer in gleicher Menge erhalten wird[11]).

Physiologische Eigenschaften: Für den Menschen soll Furfurol ein starkes Gift sein[12]); bei direkter Einführung in die Blutbahn sind etwa 10 g tödliche Dosis[13]). Es löst Krämpfe aus, ohne die Blutkonzentration zu erhöhen[14]). Es reizt die Schleimhäute, ist ein Gift für das Zentralnervensystem. Subcutan erzeugt es Beschleunigung des Herzschlages, Blutdruckerniedrigung, darauf Verflachung der Atmung, leichte Krämpfe, Schläfrigkeit, Diarrhöe, Speichelfluß, schließlich Exitus[15]). Lokal bewirkt es Anästhesierung der Cornea und Conjunctiva, Verengerung der Pupillen. Furfurol Hunden verabreicht, geht in den Harn als Brenzschleimsäure (bei Brotfütterung), Pyromycursäure $C_7H_7NO_4$ und Furfurylacrylsäure $C_9H_9NO_4$ über[16]). Während Hunde sehr widerstandsfähig gegen Furfurol sind[16]), ist es bei Hühnern gerade das Gegenteil[17]). Hühnern, denen es per os oder subcutan einverleibt ist, zeigen als Ausscheidungsprodukte Brenzschleimsäure und Pyromucinornithursäure[17]). Bei Kaninchen bewirkt es Alkalientziehung aus dem Blut[16]) und wird als Pyromycursäure und Furfurylacrylsäure durch den Harn ausgeschieden[16]). Bei Katzen[18]) treten nach subcutaner, intravenöser und stomachaler Gabe epileptiformartige Krämpfe und Lähmungen auf. Bei Fröschen erfolgt zentrale Lähmung; die Ausscheidungen sind zuckerhaltig. Furfuroldämpfe wirken langsam tötend auf Keimlinge von Pflanzen[19]). Furfurol hemmt das Wachstum der Hefe in schwachem Maße (Grenzwert 0,3%)[20]); Wirkung auf die einzelnen Heferassen verschieden, tötet alle jedoch in Konzentrationen von 0,5%[20]). Soll dem Bier den Pasteurisierungsgeschmack verleihen[21]); dieses wird bestritten[22]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit von Bittermandelöl und Zimtöl ähnlichem Geruch. Siedep. 161°. Spez. Gewicht 1,1636 bei 13,5°

[1]) Förster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 230, 322 [1882].
[2]) Kruis u. Raymann, Zeitschr. f. Spiritusind. **19**, 131 [1896].
[3]) Lindet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 102, 663 [1891].
[4]) Kruis u. Raymann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **1**, 637 [1895].
[5]) Roques, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 511 [1905].
[6]) Levene, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 404 [1903].
[7]) Chapman, Journ. federated Inst. of Brewing **3**, 240 [1897].
[8]) Lefèvre u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4513 [1907]; Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. **1907**, 1097.
[9]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 433 [1905].
[10]) Stenhouse, Annalend. Chemie u. Pharmazie **74**, 280 [1850]; **156**, 198 [1870]. — Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 258 [1860].
[11]) Cross, Bevan u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1940 [1895].
[12]) Hewitt, Chem.-Ztg. **26**, 73 [1902]; Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 96 [1902].
[13]) Fränkel, Arzneimittelsynthese. Berlin 1906. S. 89.
[14]) Lalou u. Meyer, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 765.
[15]) Lepine, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1887**, 437.
[16]) Jaffé u. Cohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2312 [1887].
[17]) Jaffé u. Cohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3462 [1888].
[18]) Laborde, Bulletin de l'Acad. de Méd. **20**, 170, 527 [1888].
[19]) Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1067 [1910].
[20]) Will, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **25**, 33 [1902].
[21]) Windisch, Wochenschr. f. Brauerei **15**, 189 [1898].
[22]) Brand, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **21**, 255 [1898]. — Heim, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **21**, 155, 258 [1898].

und 1,00255 bei 160,5°. Brechungsvermögen[1]). Molekulare Verbrennungswärme 559,8 Cal.[2]). Spezifische Wärme[3]). Dielektrizitätskonstante[4])[5]), elektrisches Leitvermögen[5]). Elektrische Absorption[4]). Spektroskopisches Verhalten[6]). Löslichkeit von Furfurol in Wasser[7]). Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zu Monooxyfurfurol, Oxybrenzschleimsäure und Fettsäuren[8]); Sulfomonopersäure erzeugt s-Oxyfurfurol, dann Bernsteinsäure und Ameisensäure[9]); Silberoxyd wird reduziert, dabei entsteht Brenzschleimsäure; durch Kochen mit Bromwasser entsteht Mucobromsäure und durch Erhitzen mit MnO_2 und Salzsäure Mucochlorsäure[10]). Natriumamalgam reduziert zu Furfurolalkohol; durch elektrolytische Reduktion entstehen Harze[11]); durch alkoholisches Kali wird Brenzschleimsäure und Furfuralkohol gebildet. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird ein schwarzer Körper $C_{10}H_6O_3$ gebildet[12]). Polymerisiert sich durch Cyankaliumlösung zu Furoin $C_{10}H_8O_4$; mit Benzaldehyd in Gegenwart von KCN entsteht Benzfuroin $C_{12}H_{10}O_3$. Kondensiert sich mit Malonsäure in Gegenwart von alkoholischem Anilin oder Ammoniak[13]); kondensiert sich mit Bernsteinsäureester[14]), mit Isobutyraldehyd[15]). Bei der Gärung von Furfurol enthaltenden Flüssigkeiten verschwindet das Furfurol[16]). Gegenwart von Furfurol stört die Thiophenreaktion mit Nitroseschwefelsäure[17]). Gibt mit Eiweißkörpern und 50proz. Schwefelsäure unter Zusatz von Ferrisulfat Dunkelblaufärbung[18]). Sesamöl und Kaffeebohnenöl geben mit Furfurol Farbreaktionen[19]). Kann als Reagens auf Fuselöl im Weingeist dienen[20]).

Natriumbisulfitverbindung: $C_5H_4O_2 + NaHSO_3$[21]). In Wasser leicht lösliche, in Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Furfurolammoniumpikramat: $C_5H_4O_2 + (NH_2)C_6H_2(NO_2)_2OH$, NH_3. Goldglänzende Nadeln, die oberhalb 185° schmelzen[22]).

Nachweis und Bestimmung: Ein mit Anilinacetat getränkter Papierstreifen wird durch Furfurol rot gefärbt. Mit Salzsäure angefeuchteter Fichtenspan wird durch Furfuroldämpfe grün. Gleiche Teile Eisessig und Xylidin mit wenig Alkohol versetzt geben mit Furfurol intensive Rotfärbung (empfindliche Reaktion)[23]). Nachweis mit α-Naphtholschwefelsäure[24]), Nachweis im Bier[25]), im Trinkbranntwein[26]); im Harn[27]). Selbst geringe Mengen von Furfurol werden durch Phenylhydrazin als Phenylfurfurazid gefällt[28]). — Quantitative Bestim-

[1]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 7 [1886]. — Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 353 [1885].

[2]) Berthelot u. Rivals, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 36 [1896].

[3]) André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1037 [1899].

[4]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 310 [1897].

[5]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 103 [1903]; **54**, 129 [1906].

[6]) Bruylants, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1907**, 217. — Purvis, Journ. Chem. Soc. **97**, 1648 [1910].

[7]) Rothmund, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 454 [1898].

[8]) Cross, Bevan u. Heiberg, Journ. Chem. Soc. **75**, 749 [1899].

[9]) Cross, Bevan u. Briggs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3122 [1900].

[10]) Simonis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2084 [1899].

[11]) Law, Journ. Chem. Soc. **89**, 1512 [1906].

[12]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 378 [1887].

[13]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2613 [1898].

[14]) Fichter u. Scheuermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1626 [1901].

[15]) Lindauer, Monatshefte f. Chemie **21**, 72 [1900].

[16]) Windisch, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **15**, 189 [1898]. — Lintner, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **33**, 361 [1910].

[17]) Liebermann u. Pleus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2461 [1904].

[18]) Reichl, Monatshefte f. Chemie **11**, 155 [1890].

[19]) Van Eck, Chem. Weekblad **44**, 1282 [1907].

[20]) Komarowsky, Chem.-Ztg. **27**, 807 [1903].

[21]) Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 258 [1860].

[22]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 365 [1887].

[23]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 380 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 541 [1887].

[24]) Reinbold, Archiv f. d. ges. Physiol. **103**, 581 [1904].

[25]) Heim, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **21**, 255 [1898]. — Brand, Wochenschr. f. Brauerei **14**, 993; **15**, 53 [1898]. — Van Law, Journ. of the federated Inst. of Brewing **4**, 6 [1898].

[26]) Kreis, Chem.-Ztg. **31**, 1001 [1907].

[27]) Nicolas, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 340 [1907].

[28]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 574 [1884].

mungsmethoden: Die neutrale oder schwach essigsaure Furfurollösung wird mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (1 : 500) versetzt, aufgekocht, schnell abgekühlt und filtriert. Zusatz von zu viel Phenylhydrazin erkennt man im Filtrat durch Reduktion von Fehlingscher Lösung[1]). Die schwach essigsaure Furfurollösung wird durch essigsaures Phenylhydrazin gefällt[2]). Bestimmung als Semioxamazon[3]); durch Fällung mit Phloroglucin und Salzsäure[4]); mit Pyrogallol[5]); in der Pappellignocellulose mit Phloroglucin[6]) und Barbitursäure[7]); durch ammoniakalische Ag_2O-Lösung und Rücktitration[8]). Titration als Furfuroldisulfitverbindung[9]). Bestimmung in Futtermitteln[10]); im Whisky[11]). Das beim Erhitzen von Glykuronsäure mit Salzsäure sich bildende Furfurol kann zur quantitativen Bestimmung der Glykuronsäure benutzt werden[12]). Furfurol ist das am meisten charakteristische Derivat der Pentosen und dient deshalb zum Nachweis und zur Bestimmung von 5-Kohlenstoffzuckern[13]).

Furfuroldiäthylacetal $C_4H_2O \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Bei tiefer Temperatur aus Furfurol und salzsaurem Formiminoäther in Alkohol[14]). Öl vom Siedep. 189—191°. Spez. Gewicht 1,0075.

Trithiofurfurol $(C_4H_3O \cdot CHS)_3$. Aus Furfurol in alkoholischer Salzsäure durch Einleiten von H_2S bei —5°[15]). Es entstehen 2 Derivate. Die α-Modifikation[15]): Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 128°. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. — β-Modifikation[15]): Nadeln aus Benzol. Schmelzp. 229° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol.

Polythiofurfurol. Aus Furfuramid in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff[16]) oder aus Furfurol und alkoholischem $(NH_4)_2S$[17]). Gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 90—91°.

Furfuroläthylenthionaminsäure $C_4H_3O \cdot CH(OH)N(SO_2H)C_2H_4(NH_2)$. Aus Furfurol und Äthylendiamindisulfit[18]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 153°.

Furaldimchlorhydrat $C_4H_3O \cdot CH{=}NH, HCl$[19]). Farblose Nädelchen vom Schmelzp. ca. 52°. Zerfällt sofort mit Wasser.

Furfuramid $(C_4H_3OCH)_3N_2$. Aus Furfurol und wässerigem Ammoniak[20]). Nadeln vom Schmelzp. 117°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Säuren zerlegen es sofort in Furfurol und Ammoniak. Durch verdünnte Kalilauge entsteht beim Kochen das isomere Furfurin. Schwefelwasserstoff bildet Thiofurfurol. Ist physiologisch unwirksam.

Furfurin $C_{15}H_{12}O_3N_2$. Dargestellt aus Furfuramid durch Kochen mit verdünnter Kalilauge[21]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; die

[1]) Stone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3019 [1891].
[2]) Chalmot u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3579 [1891].
[3]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 590 [1897].
[4]) Düring, Journ. f. Landwirtsch. **45**, 79 [1897]. — Kröber, Journ. f. Landwirtsch. **48**, 357 [1900]. — Stift, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **27**, 19 [1898]. — Welbel u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **16**, 310 [1895]. — Krüger u. Tollens, Journ. f. angew. Chemie **10**, 40 [1896]. — Krüger, Reinbach u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 477 [1901]. — Councler, Chem.-Ztg. **18**, 966 [1894]; **21**, 2 [1897].
[5]) Hotter, Chem.-Ztg. **17**, 1743 [1893].
[6]) Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 209 [1906]. — Ellet u. Tollens, Journ. f. Landwirtsch. **53**, 13 [1905].
[7]) Unger u. Jäger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1222 [1903].
[8]) Cormack, Journ. Chem. Soc. **77**, 990 [1900]; vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 256 [1904].
[9]) Jolles, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 96 [1906]; Monatshefte f. Chemie **27**, 81 [1906].
[10]) Schweitzer, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 252 [1904].
[11]) Tolman u. Trescot, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1619 [1906]. — Schidrowitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 348 [1907].
[12]) Lefèvre u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4513 [1907]; Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1907**, 1097.
[13]) Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 239 [1902].
[14]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1015 [1898].
[15]) Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3592 [1891].
[16]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 85 [1849].
[17]) Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3594 [1891].
[18]) Michaelis u. Gräntz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1013 [1897].
[19]) Busch u. Wolff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 198 [1899].
[20]) Fownes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 55 [1845].
[21]) Bahrmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 313 [1883]. — Bertagnini, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 128 [1853].

Lösungen reagieren alkalisch. Es besitzt die gleichen physiologischen Eigenschaften wie das Furfurol[1]).

Isofurfurin $C_{15}H_{12}O_3N_2$. Aus Furfurin durch Erhitzen mit Natrium[2]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 143°.

Furfuralazin $C_4H_3OCH = N—N = CH \cdot OC_4H_3$. Aus Furfurol und Hydrazinsulfat[3])[4]). Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 111—112°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Furfuralmethylamin $C_4H_3OCH = N—CH_3$. Aus Furfurol und Methylamin[5]). Lichtbrechendes Öl von stechendem unangenehmem Geruch. Färbt sich sehr rasch braun. Siedep. 63° bei 14 mm. Heißes Wasser zersetzt dasselbe.

Furfuraläthylamin $C_4H_3OCH = N—C_2H_5$[6]). Unangenehm riechendes Öl vom Siedep. 60—63° bei 14 mm; mischt sich nicht mit Wasser und färbt sich an der Luft.

Furfuranilin $C_{17}H_{18}O_2N_2$. Aus Anilin, salzsaurem Anilin und Furfurol in Gegenwart von Alkohol[7]). Beim Kochen von Pentosen mit Anilin und Eisessig[8]). Amorphe, hellbraune Masse; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich leicht an der Luft, schneller beim Erhitzen in Lösung.

Furfurol-β-naphthylamin $C_4H_3OCH = N—C_{10}H_7$[9]). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 85°. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Furfuraldoxim $C_4H_3OCH = N—OH$. Das Synderivat entsteht neben der Antiverbindung aus Furfurol und salzsaurem Hydroxylamin[10]). Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 89°. Siedep. 201—208° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Benzol, Eisessig, CS_2, Alkohol und Äther. Das Antiderivat schmilzt bei 73—74°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. In ätherischer Lösung wird es durch Salzsäure, in Alkohol beim Erwärmen mit NH_2OH, HCl in das Synderivat umgelagert.

Furfurolphenylhydrazon $C_4H_3OCH = N—NH—C_6H_5$[11])[12]). Blättchen vom Schmelzp. 97—98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

Furfurolbenzoylhydrazon $C_4H_3OCH = N—NH—COC_6H_5$. Aus Furfuralazin mit Benzoylchlorid[13]). Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 178—179°.

Furfurolsemioxamazon $C_4H_3OCH = N—NH \cdot CO—CO—NH_2$[14]). Farblose, flockige Masse. Sublimiert in gelblichweißen wolligen Nädelchen. Schmelzp. 264° unter Zersetzung.

Furfurolsemicarbazon $C_4H_3O \cdot CH = N—NH—CO—NH_2$. Krystalle vom Schmelzp. 197°.

Furfurolurethan $C_4H_3OCH(NHCOOC_2H_5)_2$. Aus Furfurol durch Urethan und Salzsäure[15]). Nadeln vom Schmelzp. 169°; sublimierbar. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzylfurfurol $C_{12}H_{10}O_2$. Aus Chlormethylfurfurol, Benzol und $AlCl_3$ durch Erhitzen[16]). Farblose Prismen aus Äther-Petroläther. Schmelzp. 30,5—31°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Eisessig. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung.

---

[1]) Lépine, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1887**, 437.
[2]) Millington u. Hibbert, Proc. Chem. Soc. **16**, 161 [1900].
[3]) Minunni u. Carta-Satta, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 469 [1899].
[4]) Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].
[5]) Schwabbauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 410 [1902]. — Litterscheid, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 368 [1904].
[6]) Schwabbauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 412 [1902].
[7]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 199 [1870]. — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 355 [1880]; **239**, 352 [1887].
[8]) R. Adler u. O. Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. **106**, 323 [1905].
[9]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 350 [1887].
[10]) Goldschmidt u. Zanoli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2574 [1892]. — Odernheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2988 [1883].
[11]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 137 [1878]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 574 [1884].
[12]) Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].
[13]) Minunni u. Carta-Satta, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 471 [1899].
[14]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 590 [1897].
[15]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1081 [1874].
[16]) Fenton u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 1334 [1909].

Furfuracrolein $C_4H_3OCH = CH—CHO$. Aus Furfurol, Acetaldehyd und Natronlauge[1]). Nadeln von zimtartigem Geruch. Schmelzp. 51°. Siedep. oberhalb 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; schwer in kaltem Wasser. Mit Anilin und Eisessig in grüner Farbe löslich. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Furfuracroleinaceton $C_4H_3OCH = CH—CH = CH—CO—CH_3$. Aus Furfuracrolein mit Aceton und Natronlauge (Röhmer)[9]). Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 33—34°.

Furfuralaceton $C_4H_3OCH = CH—CO—CH_3$. Aus Furfurol, Aceton und Natronlauge[2]). Nadeln vom Schmelzp. 39—40°. Siedep. 135—137° bei 33—34 mm. Löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$.

Furoin $C_4H_3O \cdot CO—CH(OH) \cdot C_4H_3O$. Bildet sich auf Furfurol und KCN in der Wärme[3]). Prismen vom Schmelzp. 135°. Unter Luftabschluß destillierbar. Leicht löslich in heißem Alkohol und Toluol, schwer in Wasser und Äther.

Benzfuroin $C_{12}H_{10}O_3$. Beim Kochen von Furfurol, Benzaldehyd und KCN in alkoholischer Lösung[4]). Prismen vom Schmelzp. 137—139°. Unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. In alkoholischem Kali mit dunkelroter Farbe löslich. Beständig gegen Säuren.

s-Oxyfurfurol $C_4H_2O(OH)CHO$. Durch Oxydation von Furfurol mit Sulfomonopersäure[5]).

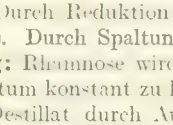
x-Oxyfurfurol $C_4H_2O(OH)CHO$. Aus Furfurol mit Wasserstoffsuperoxyd[6]).

2-Methyl-5-methylalfuran, symm. Methylfurfurol.

Mol.-Gewicht 110,05.

Zusammensetzung: 65,42% C, 5,50% H, 29,08% O.

$C_6H_6O_2$.



Vorkommen: Methylfurfurol findet sich im Nelkenöl[7]), in der Holzsubstanz[8]), bei der Destillation von Holz bei niederen Temperaturen[9]).

Bildung: Entsteht durch Destillation von Seetang (Fucusarten) mit verdünnter Salzsäure[10]) oder verdünnter Schwefelsäure[11]). Beim Destillieren von Fucose[12]) oder Chinovose[13]) mit Salzsäure. Durch Reduktion von ω-Chlor- oder ω-Brommethylfurfurol mit Zinnchlorür und Salzsäure[14]). Durch Spaltung des Solanins[15]).

Darstellung: Rhamnose wird mit 12proz. Salzsäure unter Zufuhr von Wasser, um das Flüssigkeitsquantum konstant zu halten, auf einem $CaCl_2$-Bade destilliert. Nach etwa 6 Stunden wird dem Destillat durch Aussalzen usw. das Methylfurfurol entzogen. Ausbeute ca. 10%[16]). Reinigung über die $NaHSO_3$-Verbindung[17]).

[1]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2342 [1880]. — Röhmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 283 [1898].

[2]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1459 [1881]. — Claisen u. Ponder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 144 [1884].

[3]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **211**, 218 [1882].

[4]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **211**, 228 [1882].

[5]) Cross, Bevan u. Briggs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3135 [1900].

[6]) Cross, Bevan u. Heiberg, Journ. Chem. Soc. **75**, 749 [1899].

[7]) Masson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 630, 795 [1909].

[8]) Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 987 [1904].

[9]) Hill u. Jennings, Amer. Chem. Journ. **15**, 161 [1893].

[10]) Bieler u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 116 [1890].

[11]) Maquenne, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 83 [1891].

[12]) Widtsoe u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 140 [1900].

[13]) Fischer u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2420 [1893].

[14]) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**, 811 [1901].

[15]) Zeisel u. Wittmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3555 [1903]. — Vgl. Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 247 [1898].

[16]) Votoček, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1195 [1897].

[17]) Hempel, Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 502 [1881]. — Stone u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 235 [1888]. — Bieler u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 116 [1890].

Quantitative Bestimmung: Neben Furfurol[1]), in Pappelignocellulose mit Phloroglucin[2]) und Barbitursäure[3]). Infolge der Überführbarkeit der Methylpentosen in Methylfurfurol können diese hierdurch quantitativ bestimmt werden[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 186,5—187°. Spez. Gewicht 1,1087 bei 18°. Löslich in 30 T. Wasser. Durch Oxydationsmittel meist in α-Methylbrenzschleimsäure übergeführt[5]); CrO_3 baut bis zur Essigsäure ab. Gibt mit konz. Schwefelsäure und Phenolen Farbreaktionen: mit α-Naphthol intensiv carminviolett. Mit Carbazol scharlachrot. Mit Anilinacetat getränktes Papier wird erst gelb, dann orange. Nachweis von Methylfurfurol neben Furfurol durch Grünfärbung mit Alkohol und Schwefelsäure[6]) oder durch das spektroskopische Verhalten[7]). Phenylhydrazon[8]).

Hydromethylfurfuramid $(CH_3C_4H_2OCH)_3N_2$. Bildet sich durch konz. wässeriges Ammoniak aus Methylfurfurol[9]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2 und Benzol.

Methylfurfurin $C_{18}H_{18}N_2O_3$. Durch Erhitzen von Hydromethylfurfuramid mit Natronlauge (Bieler und Tollens)[9]).

Methylfurfurolphenylhydrazon $CH_3 \cdot C_4H_2O \cdot CH = N—NH—C_6H_5$[8]). Schmelzp. 147—148°.

Methylfurfurolsemicarbazon $CH_3 \cdot C_4H_2O \cdot CH = N—NH—CO—NH_2$. Schmelzp. 210—211°.

Methylfurfuraldoxim $CH_3C_4H_2O \cdot CH = N—OH$. Durch Hydroxylamin und überschüssiges Alkali wird die Antiverbindung gewonnen[10])[11]). Schmelzp. 51—52°. Die Synverbindung hat den Schmelzp. 110—112°[10]).

2-Chloromethyl-5-methylalfuran $CH_2Cl \cdot C_4H_2O \cdot CHO$. Bildet sich aus d-Fructose oder Cellulose mit Salzsäure in Äther oder CCl_4[12]). Schmelzp. 37—38°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

2-Bromomethyl-5-methylalfuran $CH_2Br \cdot C_4H_2O \cdot CHO$. Aus Cellulose und d-Fructose durch Erwärmen mit HBr in Chloroform[13]); aus d-Fructose mit HBr-gesättigtem Äther[12]). Orangegelbe Prismen aus Äther. Schmelzp. 59,5—60,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Reduziert Fehlingsche Lösung und Silberlösung. Die Lösungen der Verbindung rufen Braunfärbung der Haut hervor. Brommethylfurfurol gibt mit Malonester eine charakteristische Farbreaktion (Nachweis für Hexosen)[14]).

Methylhydroxylfurfurol $CH_3 \cdot C_4HO(OH)CHO$. Bildet sich aus Lävulose und Oxalsäure bei erhöhtem Druck[15]), aus Carragheenmoos durch verdünnte Schwefelsäure[16]). Sirup, beginnt bei 60° zu sieden, ist aber nicht destillierbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Essigester. Farbreaktion zum Nachweis der Hexosen[17]).

[1]) Votoček, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **23**, 229 [1899]; vgl. Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **1899**, 123.

[2]) Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 209 [1906]. — Ellet u. Tollens, Journ. f. Landw. **53**, 13 [1905].

[3]) Unger u. Jäger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1222 [1903]. — Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 241 [1906].

[4]) Abderhalden, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **2**, 128.

[5]) Hill u. Jennings, Proc. of the Amer. Acad. **1892**, 193.

[6]) Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 573 [1889].

[7]) Widtsoe u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 144 [1900]. — Oshima u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1425 [1901].

[8]) Zeisel u. Wittmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3555 [1903].

[9]) Hill u. Jennings, Amer. Chem. Journ. **15**, 161 [1893]. — Bieler u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 123 [1890]. — Maquenne, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 83 [1891].

[10]) Meigen u. Fromherz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 403 [1907].

[11]) Meigen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3567 [1907].

[12]) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**, 808 [1901].

[13]) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**, 363 [1901].

[14]) Fenton, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**, 24 [1907].

[15]) Lintner u. Düll, Chem.-Ztg. **19**, 166, 216 [1895]. — Kiermayer, Chem.-Ztg. **19**, 1003 [1895].

[16]) Großmann u. Pötter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 298 [1904].

[17]) Ville u. Derrien, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 470 [1909]. — Van Ekenstein u. Blanksma, Pharmaceut. Weekblad **46**, 217 [1909].

5-Methylol-2-methylalfuran $HOCH_2 \cdot C_4H_2O \cdot CHO$. Das Acetylderivat bildet sich aus Brommethylfurfurol durch Silberacetat und Eisessig[1]). Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 55°.

2-Methylfurancarbonsäure, 2, 5-Methylbrenzschleimsäure $CH_3 \cdot C_4H_2O \cdot COOH$. Dargestellt durch Kochen von Methylfurfurol mit Silberoxyd und Natronlauge[2]).

Dimethylfurfurol.

Mol.Gewicht 112,06.

Zusammensetzung: 64,25% C, 7,19% H, 28,56% O.

$C_6H_8O_2$.

Vorkommen: Dimethylfurfurol kommt im Nelkenöl vor[3]).

Darstellung: Der Teil des Destillates vom Nelkenöl, welcher bei 15 mm Druck zwischen 105—120° siedet, wird mit Bisulfit behandelt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Bisulfitverbindung wird mit Soda zerlegt und dann destilliert[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 206—208°. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung und gibt mit α-Naphthol und Schwefelsäure eine intensive Violettfärbung. Bei der Oxydation mit Silberoxyd wird eine Brenzschleimsäure vom Schmelzp. 129—130° gebildet[3]). Über die Stellung der beiden Methylgruppen im Dimethylfurfurol ist kein sicherer Nachweis geführt worden.

Aldehyd aus dem Lemongrasöl.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H, 10,52% O.

$C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen: Der Aldehyd findet sich im Lemongrasöl (Andropogon citratus D. C.)[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 68° bei 6 mm. Spez. Gewicht 0,9081 bei 15°. $[\alpha]_D = +0°50'$. $n_{D_{20°}} = 1{,}45641$. Der Aldehyd wird durch feuchtes Ag_2O zu der entsprechenden Säure $C_{10}H_{16}O_2$ oxydiert. Siedep. 130° bei 9 mm[4]).

Semicarbazon $C_{10}H_{16} = N \cdot NH—CO—NH_2$. Hat den Schmelzp. 188—189°.

Aldehyd aus dem Gingergrasöl.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H, 10,52% O.

$C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen: Der Aldehyd ist in dem Gingergrasöl enthalten (Andropogon spec.)[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 221—224 bei 754 mm; 76—78° bei 5 mm. Spez. Gewicht 0,9351 bei 15°. $[\alpha]_D = \pm 0°$. $n_{D_{20°}} = 1{,}47348$. An der Luft oxydiert sich die Verbindung zu einer Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmelzp. 106—107°. Durch Reduktion wird in Alkohol $C_{10}H_{18}O$ erhalten, dessen Phenylurethan bei 100—101° schmilzt.

Oxim $C_{10}H_{16} = NOH$. Schmelzp. 115—116°.

Semicarbazon $C_{10}H_{16} = N—NH—CO—NH_2$. Schmelzp. 169—170°.

Semioxamazon $C_{10}H_{16} = N—NH—CO—CO—NH_2$. Schmelzp. 244—245°.

Phenylhydrazon $C_{10}H_{16} = N—NH—C_6H_5$. Schmelzp. 63°.

Verbindung mit β-Naphthocinchoninsäure. Schmelzp. 261°.

Rhinacanthin.

Mol.-Gewicht 250,14.

Zusammensetzung: 67,16% C, 7,25% H, 25,59% O.

$C_{14}H_{18}O_4$.

---

[1]) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. **79**, 810 [1901].
[2]) Hill u. Sawyer, Amer. Chem. Journ. **20**, 171 [1898].
[3]) Masson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 630, 795 [1909].
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1905**, 42.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1904**, 43.

Vorkommen: Rhinacanthin findet sich in der Wurzel von Rhinanthus communis (Ostindien)[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein zähes Harz, das geruchlos und geschmacklos ist; beim Erwärmen wird es dagegen weich und fadenziehend und sublimiert teilweise beim Erhitzen. Löslich in Alkohol. Nach dem Kochen mit Salzsäure reduziert es nicht mehr Fehlingsche Lösung.

Ostruthin.

Mol.-Gewicht 284,16.

Zusammensetzung: 76,01% C, 7,10% H, 16,89% O.

$C_{18}H_{20}O_3$.

Vorkommen: Ostruthin ist ein Bestandteil der Wurzel von Imperatoria Ostruthium L.[2]).

Darstellung: Die zerkleinerte Droge wird mit Alkohol bei 50—60° behandelt, der Alkohol dann abdestilliert. Der Rückstand wird mit Äther ausgezogen und aus Alkohol und Äther umgelöst[2])[3]). Bei der Alkoholbehandlung der Wurzel ist die Temperatur genau einzuhalten, weil sonst ganz unerwünschte Bestandteile ausgezogen werden und die Isolierung von Ostruthin so gut wie unmöglich ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmelzp. 117—119°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Petroläther und Benzol. Unlöslich in Wasser. In Alkalien mit gelber Farbe und stark blauer Fluorescenz löslich. Es addiert Salzsäure und nimmt Brom auf. Mit Salpetersäure erfolgt eine heftige Reaktion, wobei es hauptsächlich in Oxalsäure und Styphninsäure umgewandelt wird[4]). Es besitzt Aldehydcharakter[5]).

Salzsaures Ostruthin $C_{18}H_{20}O_3$, 2 HCl. Entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Ostruthin[6]).

Ostruthintribromid $C_{18}H_{19}Br_3O_3$[4]). Stark lichtbrechende Krystalle aus Äther. Schmelzp. 168°.

Ostruthinkohlensäuremethylester $C_{18}H_{19}O_2(OCOOCH_3)$. Eine neutrale Ostruthinsalzlösung wird mit Kohlensäuremethylester versetzt und einige Stunden geschüttelt[7]). Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 64—65°.

Acetylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(COCH_3)$. Bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid[8]). Weiße, fettig glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 81°.

Propionylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(OC_3H_5)$. Entsteht beim 2stündigen Erhitzen mit Propionsäureanhydrid[8]). Nadeln aus Alkohol; Täfelchen aus Äther. Schmelzp. 99—100°.

Isobutyrylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(OC_4H_7)$. Beim Erhitzen mit Isobuttersäureanhydrid auf 150°[8]). Perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 81°.

Benzoylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(COC_6H_5)$. Durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 150—180°[9]). Blättchen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 93°.

Aldehyd aus dem falschen Campherholzöl.

Vorkommen: Der Aldehyd findet sich in dem ätherischen Öle des falschen Campherholzes („faux camphrier")[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 234—236° bei 743 mm; Siedep. 98—100° bei 7 mm. Spez. Gewicht 0,9730 bei 15°. $[\alpha]_D = +137°\ 40'$. $n_{D_{20°}} = 1{,}50802$. Das Oxim des Aldehyds schmilzt bei 101—102° und das Phenylhydrazon bei 107.—108°.

---

[1]) Liborius, Jahresber. d. Chemie **1881**, 1022; Dorpater Naturforsch. Gesellschaft **1880**.

[2]) Gorup Besanez, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 564 [1874]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 321 [1876].

[3]) Herzog u. Krohn, Archiv d. Pharmazie **247**, 559 [1909].

[4]) Jassoy, Archiv d. Pharmazie **228**, 560 [1890].

[5]) Jassoy, Archiv d. Pharmazie **228**, 562 [1890].

[6]) Herzog u. Krohn, Archiv d. Pharmazie **247**, 590 [1909]. — Jassoy, Archiv d. Pharmazie **228**, 556 [1890]. — Gorup Besanez, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 328 [1876].

[7]) Herzog u. Krohn, Archiv d. Pharmazie **247**, 582 [1909].

[8]) Jassoy, Archiv d. Pharmazie **228**, 550 [1890]. — Gorup Besanez, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 332 [1876].

[9]) Jassoy, Archiv d. Pharmazie **228**, 552 [1890].

[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1910**, 136.

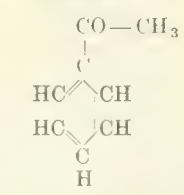
B. Ketone.

Acetophenon, Methylphenylketon, Acetylbenzol, Methylbenzoyl.

Mol.-Gewicht 120,06.

Zusammensetzung: 79,96% C, 6,71% H, 13,33% O.

C_8H_8O.



Vorkommen: Kommt wahrscheinlich in vielen ätherischen Ölen vor[1]).

Bildung: Acetophenon entsteht bei der Destillation von Calciumbenzoat und Calciumacetat[2]); aus Benzoylchlorid und Zinkmethyl[3]); aus Phenylacetylen durch Schütteln mit 75proz. Schwefelsäure[4]) oder durch Erhitzen mit Wasser auf 325 [5]). Aus 1¹-Bromstyrol $C_6H_5C(Br)=CH_2$ durch Erhitzen mit viel Wasser auf 180 [6]). Aus Dibromhydatropasäure $C_9H_8Br_2O_2$ durch Kochen mit Wasser[7]). Beim Eindampfen von Flavon mit 30proz. Kalilauge[8]). Bei der Oxydation von Isopropylbenzol mit CrO_2Cl_2[9]); bei der Oxydation von Äthylbenzol mit CrO_2Cl_2 und Wasser[10]) oder mit Essigsäure und CrO_3[11]). Aus Acetaldehydphenylhydrazon durch Oxydation mit $KMnO_4$[12]) oder mit Luft in alkoholisch-alkalischer Lösung[13]). Aus Nitroäthylbenzol mit NO_2H[14]). Aus Benzaldehyd und Diazomethan[15]). Aus Benzol, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Aluminiumchlorid[16]); aus Diphenylmethan und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$[17]). Aus Benzamid und Organomagnesiumverbindungen[18]). Bei der subcutanen Injektion verschiedener Verbindungen in den tierischen Organismus wird Acetophenon neben anderen Verbindungen durch den Harn ausgeschieden. Acetophenon entsteht so aus phenylisopropionsaurem Natrium[19]) und phenylvaleriansaurem Natrium[20]) bei Hunden und Katzen; aus Phenyl-β-γ-pentensäure bei Katzen[20]), aus cinnamalessigsaurem Natrium bei Katzen[20]), aus Phenyl-β-alanin beim Hund und bei Katzen[21]).

Darstellung: In ein Gemisch von Benzol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff wird sublimiertes $FeCl_3$ eingetragen und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Waschen mit Wasser wird mit P_2O_5 getrocknet und fraktioniert[22]).

[1]) Semmler, Die ätherischen Öle. Leipzig 1907. **4**, 232.
[2]) Friedel, Jahresber. d. Chemie **1857**, 270.
[3]) Popow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 720 [1871].
[4]) Friedel u. Balsohn, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 55 [1881].
[5]) Desgrez, Annales de Chim. et de Phys. [7] **3**, 231 [1894].
[6]) Friedel u. Balsohn, Bulletin de la Soc. chim. **32**, 614 [1879].
[7]) Fittig u. Wurster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 160 [1879].
[8]) Feuerstein u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1761 [1898].
[9]) Miller u. Rhode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1358 [1891].
[10]) Miller u. Rhode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1078 [1890].
[11]) Friedel u. Balsohn, Bulletin de la Soc. chim. **32**, 616 [1879].
[12]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2125 [1898].
[13]) Biltz u. Wienands, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **308**, 16 [1899].
[14]) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 522 [1893].
[15]) Schlotterbeck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 482 [1907].
[16]) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 507 [1884]; [6] **14**, 455 [1888].
[17]) Duval, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 341 [1908]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 789 [1910].
[18]) Béis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 575 [1903].
[19]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **5**, 413 [1909]; **6**, 203 [1909].
[20]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 221 [1909].
[21]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 235 [1909].
[22]) Nencki u. Stoeber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1769 [1897].

Physiologische Eigenschaften: Acetophenon ruft zentrale Lähmungserscheinungen hervor (Frosch, Kaninchen, Meerschweinchen)[1]). Im tierischen Organismus wird es hauptsächlich zu Benzoesäure oxydiert[2]). Nach Verfütterung tritt im Harn geringe Menge von gepaarter Glykuronsäure auf. Das Acetophenon zeigt gewisse hypnotische Eigenschaften; als Schlafmittel verwendet (Hypnon). Nach Verabreichung von Acetophenon nimmt der Atem (Mensch) Geruch nach Aceton an infolge der Spaltung der Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große Blätter vom Schmelzp. 20,5°. Siedep. 202°. Spez. Gewicht 1,032 bei 15°. Spez. Wärme, Verdampfungswärme[3]). Verdampfungskurve[4]). Molekulare Verbrennungswärme 988,5 Cal.[5]). Oberflächenspannung[6]). Brechungsvermögen[7]). Elektrische Doppelbrechung[8]). Refraktion und Dispersion[9]). Dielektrizitätskonstante[10]). Durch Vitriolöl in der Wärme entsteht Benzoesäure und Benzolsulfosäure[11]). Oxydation mit H_2O_2[12]). $KMnO_4$ oxydiert zu Benzoesäure, Benzoylameisensäure und CO_2. Die alkoholische Lösung wird durch Sonnenlicht übergeführt in Acetaldehyd und Acetophenonpinakon[13]). Beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr zerfällt Acetophenon vollständig[14]). Addiert direkt ein Atom Natrium; beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Methylphenylcarbinol und das Pinakon $C_{16}H_{18}O_2$. Natriumalkoholat reduziert zu Methylphenylcarbinol und Äthylbenzol[15]). Einwirkung von HJ und Phosphor bei 130—150°[16]). Elektrolytische Reduktion[17]). Aus Acetophenon, Jodmethyl und festem KOH entsteht bei 100° Äthylphenylketon und Isopropylphenylketon[18]). Einwirkung von Natrium und Benzoylchlorid[19]). Kondensation mit Malonester[20]) oder Zimtsäureester[21]) in Gegenwart von Natriumäthylat. Verhalten zur unterphosphorigen Säure[22]). Chlor wirkt in der Seitenkette substituierend[23]). Verhalten von PCl_5 Acetophenon gegenüber[24]). Verhalten im Licht in Gegenwart von Amylen[25]). Durch P_2O_5 entsteht Triphenylbenzol. Schwefelwasserstoff bildet Thioacetophenon, Trithioacetophenon und Anhydroacetophenondisulfid. Acetophenon verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Doppelverbindungen: $2\,C_8H_8O$, Al_2Cl_6[26]). Krystalle vom Schmelzp. 64°, die mit Eiswasser reines Acetophenon abscheiden. — $2\,C_8H_8O$, Al_2Br_6[27]). Farblose Platten aus Benzol und Petroläther. — C_8H_8O, $HgCl_2$[28]). Nadeln vom Schmelzp. 59°. — C_8H_8O, $2\,CrO_2Cl_2$[29]).

---

[1]) Baglioni, Zeitschr. f. allg. Physiol. **3**, 313 [1870].

[2]) Nencki, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 288 [1878]. — Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **8**, 1 [1877].

[3]) Longuinine, Arch. Soc. phys. nat. de Genève **9**, 5 [1899]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 451.

[4]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 612 [1898].

[5]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 420 [1892].

[6]) Dutoit u. Friedrich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 328 [1900].

[7]) Brühl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 140 [1894].

[8]) Leiser, Abhandl. d. Deutsch. Bunsengesellschaft **1910**, Nr. 4.

[9]) Auwers u. Eisenlohr, Journ. f. prakt. Chemie [2] **82**, 65 [1910].

[10]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Turner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 428 [1900].

[11]) Krekeler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 678 [1886].

[12]) Pastureau, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 227 [1909].

[13]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2912 [1900]; Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, I, 98 [1900].

[14]) Barbier u. Roux, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 273 [1886].

[15]) Klages u. Allendorf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1003 [1898].

[16]) Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1626 [1874].

[17]) Kaufler, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 737 [1908].

[18]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 318 [1900].

[19]) Freer u. Lachmann, Amer. Chem. Journ. **19**, 885 [1897].

[20]) Stobbe u. Heun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1958 [1901].

[21]) Stobbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 654 [1901].

[22]) Marie, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 124 [1903].

[23]) Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 344 [1888].

[24]) Béhal, Bulletin de la Soc. chim. **50**, 635 [1888].

[25]) Paternò u. Chieffi, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 341 [1909]. — Paternò u. Traetta-Mosca, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 449 [1909].

[26]) Kohler, Amer. Chem. Journ. **24**, 389 [1900]. — Boeseken, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 104 [1901].

[27]) Kohler, Amer. Chem. Journ. **27**, 250 [1902].

[28]) Volhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **267**, 185 [1892].

[29]) Burcker, Annales de Chim. et de Phys. [5] **26**, 480 [1882].

Schokoladenbrauner Niederschlag. — Pikrat: C_8H_8O, $C_6H_3N_3O_7$[1]). Grünlichgelbe Krystalle vom Schmelzp. 53°. — Phosphorsäureverbindung: C_8H_8O, H_3PO_4[2]). Nadeln aus Äther. Schmelzp. 88—90°. Beim Liegen an der Luft oder durch Wasser wird die Verbindung gespalten. — Arsensäureverbindung: $2\,C_8H_8O$, AsO_4H_3 (?)[3]). Krystalle vom Schmelzp. 96°.

1^2-Chloracetophenon, ω-Chloracetylbenzol $C_6H_5COCH_2Cl$. Durch Chlorierung von Acetophenon in CS_2 im hellen Tageslicht unter Eiskühlung[4]) oder in Eisessiglösung[5]). Bildet sich durch Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon[6]); aus Benzol, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$[7]). Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 58—59°. Siedet unzersetzt bei 244—245°. Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol. Der Dampf reizt heftig zu Tränen.

1^2-Bromacetophenon, ω-Bromacetylbenzol $C_6H_5COCH_2Br$. Durch Bromierung von Acetophenon[8]) in CS_2 gelöst[9]) unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2[10]); in Eisessiglösung[11]); in Gegenwart von Wasser[12]). Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 50°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure[13]). Wird durch $KMnO_4$ in Benzoesäure übergeführt[14]). Die Dämpfe reizen heftig zu Tränen.

1^2-(ω)-Nitrosoacetophenon $C_6H_5CO \cdot CH_2NO$. Bildet sich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Acetophenon und Isoamylnitrit[15]). Tafeln aus Chloroform. Schmelzp. 126—128°. Leicht löslich in Alkalien, schwer in kaltem Wasser. Es ist eine ziemlich starke Säure. Aus der $NaHSO_3$-Verbindung wird durch Kochen mit H_2SO_4 Benzoylformaldehyd abgeschieden C_6H_5COCHO.

1^2-(ω)-Aminoacetophenon $C_6H_5COCH_2NH_2$. Wird dargestellt durch Einwirkung von $SnCl_2$ auf Isonitrosoacetophenon[16]). Die freie Verbindung ist amorph und sehr unbeständig. Geht an der Luft in einen Körper $C_{16}H_{14}N_2O$ über.

1^2-(ω)-Oxyacetophenon $C_6H_5COCH_2OH$. Dargestellt durch Kochen von 1^2-Bromacetophenon mit alkoholischem Kaliumacetat[17]). Die wasserfreie Verbindung (aus Äther) schmilzt bei 85,5—86°; die wasserhaltige (aus Wasser oder verdünntem Alkohol) bei 73—74°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und $CHCl_3$. Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen für sich oder mit Alkalilauge bildet sich Benzaldehyd.

Äthylphenylketon $C_6H_5CO \cdot CH_2CH_3$. Bildet sich aus Acetophenon, Jodmethyl und KOH bei 100°[18]). Aus Benzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$[19]); aus Benzonitril-Magnesium-

[1]) Gödike, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3046 [1893].
[2]) Klages u. Allendorf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1300 [1898].
[3]) Klages u. Lickroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1557 [1899].
[4]) Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 379 [1888].
[5]) Scholl u. Korten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1902 [1901].
[6]) Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 35 [1871]. — Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1830 [1877].
[7]) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 507 [1884].
[8]) Emmerich u. Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 148 [1871]. — Lazennec, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 501 [1909].
[9]) Hunnius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2007 [1877].
[10]) Städel u. Kleinschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 837 [1880]; **16**, 22 [1883].
[11]) Möhlau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2465 [1882].
[12]) Rumpel, Archiv d. Pharmazie **235**, 398 [1897].
[13]) Astruc u. Murco, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 944 [1900].
[14]) Hunnius u. Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 932 [1878].
[15]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 656 [1887]. — Claisen u. Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2194 [1887].
[16]) Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 254 [1895]. Angeli, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 349 [1893].
[17]) Hunnius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2010 [1877]. — Fischer u. Busch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2680 [1891]. — Plöchl u. Blümlein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1292 [1883].
[18]) Neef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 318 [1900]. — Haller u. Bauer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 70 [1909].
[19]) Pampel u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2896 [1886].

äthyljodid durch Zersetzen mit Wasser[1]). Andere Bildungsweisen[2]). Schmelzp. 21°. Siedep. 215,5°. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure und Essigsäure oxydiert[3]).

Isopropylphenylketon $C_6H_5CO \cdot CH(CH_3)_2$. Entsteht aus Acetophenon, Jodmethyl und KOH bei 100° [4]). Aus Benzol, Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ [5]), aus Benzaldehyd, Bromisobuttersäureester und Zink[6]). Flüssig; siedet bei 217°. Durch Oxydation bildet sich Benzoesäure, Essigsäure und CO_2.

ω-Trimethylacetophenon $C_6H_5CO \cdot C(CH_3)_3$. Durch erschöpfende Methylierung von Acetophenon[4]). Eigentümlich riechendes Öl vom Siedep. 219—221°. Durch längeres Erhitzen mit KOH auf 160° entsteht Benzol und Trimethylessigsäure.

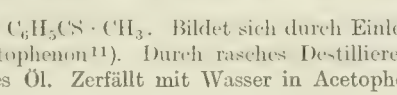
Phenacylsulfid $(C_6H_5COCH_2)_2S$ [7]). Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 77°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und heißem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser.

1^2-Rhodanacetophenon $C_6H_5CO \cdot CH_2SCN$. Aus 1^2-Chlor- oder Bromacetophenon durch Kochen mit Rhodankalium und Alkohol[8]) oder Dialkylthioharnstoffen[9]). Nadeln vom Schmelzp. 74°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Carbamidthioacetophenon $C_6H_5CO \cdot CH_2SCONH_2$. Entsteht aus 1^2-Rhodanacetophenon durch Kochen mit Salzsäure[10]). Das Chlorhydrat krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 175—180°.

Thioacetophenon $C_6H_5CS \cdot CH_3$. Bildet sich durch Einleiten von HCl und H_2S in eine Alkohollösung von Acetophenon[11]). Durch rasches Destillieren von Trithioacetophenon[11]). Sehr zersetzliches blaues Öl. Zerfällt mit Wasser in Acetophenon und H_2S.

Triothioacetophenon



Aus Acetophenon in Alkohol durch H_2S- und HCl-Gas [11]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 122°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol; leicht in Äther, $CHCl_3$ und Aceton.

Diäthylsulfonmethylphenylsulfon $C_6H_5C(CH_3)(SO_2C_2H_5)_2$ [12]). Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 100—101°.

Diazoacetophenon $C_6H_5CO \cdot CH\langle{}^{N}_{N}\rangle$. Aus 1^2-Aminoacetophenon durch $NaNO_2$ [13]) Gelbe Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 50°. Explodiert beim raschen Erhitzen heftig.

Acetophenin $C_{23}H_{17}N$. Aus Acetophenon, NH_3 und P_2O_5 [14]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 135°. Sehr beständige Verbindung.

Acetophenonammoniak $(CH_3 \cdot C \cdot C_6H_5)_3N_2$. Bildet sich aus Acetophenon und alkoholischem NH_3 beim langen Stehen[15]). Monokline Tafeln und Säulen vom Schmelzp. 115°. Bei höherer Temperatur zersetzlich.

Monoacetophenonammoniak $C_{24}H_{21}N$. Aus Acetophenon und alkoholischem NH_3 beim Erhitzen auf 150—160° [15]). Öliges Produkt.

[1]) Blaise, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 1217 [1901].

[2]) Freund, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 20 [1861]. — Kalle, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 166 [1861]. — Bechi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 463 [1879]. — Barry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1007 [1873]. — Michael, Amer. Chem. Journ. **25**, 423 [1901].

[3]) Popow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 296 [1872].

[4]) Neef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 318 [1900]. — Haller u. Bauer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 70 [1909],

[5]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3250 [1889].

[6]) Dain, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **28**, 164 [1896].

[7]) Tafel u. Mauritz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3474 [1890].

[8]) Arapides, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 10 [1888]. — Obrégia, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 326 [1891]. — Dyckerhoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 120 [1877].

[9]) Spica u. Carrara, Gazzetta chimica ital. **19**, 426 [1889].

[10]) Arapides, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 12 [1888].

[11]) Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 898 [1895].

[12]) Fromm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 155 [1889].

[13]) Angeli, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 349 [1893]. — Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 495 [1895].

[14]) Engler u. Heine, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 638 [1873]. — Riehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 27 [1887].

[15]) Thomae, Archiv d. Pharmazie **244**, 643 [1906].

Acetophenonoxim $CH_3C(NOH)C_6H_5$. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetophenon[1]). Aus Methyldesoxybenzoin $C_6H_5CO \cdot CH(CH_3)C_6H_5$ und salpetriger Säure[2]). Nadeln vom Schmelzp. 59°. Siedet unter Zersetzung und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Sehr löslich in Benzol, Aceton, Äther, Alkohol usw. Lagert sich beim Stehen mit HCl-haltiger Essigsäure in Acetanilid um[3]).

Methylphenylmethylenhydrazin $CH_3C(N{=}NH_2)C_6H_5$. Aus Acetophenon und Hydrazinhydrat[4]). Flüssig. Siedep. 255°.

Acetophenonsemicarbazon $CH_3 \cdot C(N{-}NH{-}CO{-}NH_2)C_6H_5$. Aus Acetophenon und Semicarbazidchlorhydrat mit Kaliumacetat[5]). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 198—199°; 201°.

Acetophenonsemioxamazon $CH_3C(N{=}NH{-}CO{-}CO{-}NH_2)C_6H_5$[6]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 214°. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Acetophenonphenylhydrazon $C_6H_5C(N{=}NH{-}C_6H_5)CH_3$[7]). Aus Phenylhydrazin und Acetophenon[8]) oder Methylphenylacetoxim[9]). Nadeln vom Schmelzp. 105°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Wasser.

4-Chloracetophenon $C_6H_4Cl{-}CO{-}CH_3$. Bildet sich aus Monochlorbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$[10]). Schmelzp. 20°. Siedep. 232°. Mit Alkohol und Äther mischbar.

4 (?)-Bromacetophenon $C_6H_4Br{-}CO{-}CH_3$. Bildet sich analog dem Cl-Derivat[11]). Blättchen aus Alkohol. Blättchen vom Schmelzp. 51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther.

4-Jodacetophenon $C_6H_4J{-}CO{-}CH_3$. Entsteht durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod aus p-Aminoacetophenon[12]). Nadeln oder Blättchen aus Äther vom Schmelzp. 79°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

o-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2){-}CO{-}CH_3$. Wird dargestellt aus o-Nitrobenzoylessigester durch H_2SO_4[13]). Beim Nitrieren von Acetophenon neben dem m-Derivat[14]). Eigentümlich riechendes Öl vom Siedep. 159° bei 16 mm. Bei der Reduktion mit Zinkstaub entsteht Indigblau.

m-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2){-}CO{-}CH_3$. Beim Nitrieren von Acetophenon[15]). Nadeln vom Schmelzp. 80—81°. Mit Wasserdampf flüchtig. Läßt sich elektrolytisch reduzieren[16]).

p-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2){-}CO{-}CH_3$. Bildet sich aus p-Nitrobenzoylessigsäure[17]) oder p-Nitrophenylpropiolsäure[18]) durch Erwärmen mit H_2SO_4. Entsteht in geringer Menge beim Nitrieren von Acetophenon (Camps)[15]). Gelbe Prismen vom Schmelzp. 80—81°. Reduziert nicht Ag_2O.

Die Aminoacetophenone werden dargestellt durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen[19]).

[1]) Jenny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2781 [1882]. — Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1336 [1910].

[2]) Ney, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2448 [1888].

[3]) Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2581 [1887].

[4]) Curtius u. Pflug, Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 540 [1891]. — Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].

[5]) Stobbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **308**, 123 [1899]. — Borsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4297 [1901]. — Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2306 [1904]. — Schlotterbeck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 482 [1907].

[6]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 592 [1897].

[7]) Freer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 737 [1897].

[8]) Reisenegger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 662 [1883].

[9]) Just, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1206 [1886]. — Knöpfer, Monatshefte f. Chemie **30**, 29 [1909].

[10]) Gauthier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 373 [1888]. — Collet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 69 [1899].

[11]) Schweitzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 550 [1891].

[12]) Klingel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2692 [1885].

[13]) Gevekoht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 325 [1883].

[14]) Engler u. Emmerich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 886 [1870]. — Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2238 [1885].

[15]) Camps, Archiv d. Pharmazie **240**, 6 [1902]. — Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1691 [1901]. — Rupe, Braun u. Zembrzuski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3522 [1901].

[16]) Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 428 [1903].

[17]) Gevekoht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 335 [1883].

[18]) Drewsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 160 [1882].

[19]) Gevekoht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 326 [1883]. — Camps, Archiv d. Pharmazie **240**, 15 [1902].

o-Aminoacetophenon $C_6H_4(NH_2)$ $CO-CH_3$[1]). Aus Acetanilid[2]). Gelbliches Öl, das fast unzersetzt bei 242—252° siedet. Ein mit HCl angefeuchteter Fichtenspan in die wässerige Lösung getaucht, färbt sich beim Trocknen orangerot.

m-Aminoacetophenon $C_6H_4(NH_2)-CO-CH_3$[3]). Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 92—93°; 96,5°; 99,5°[4]).

p-Aminoacetophenon $C_6H_4(NH_2)-CO-CH_3$[5]). Krystalle aus Wasser vom Schmelzp. 106° und Siedep. 293—295°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin; leicht in Alkohol, Äther und heißem Wasser. In größeren Dosen verursacht es unvollständige Betäubung[6]), heftiges Muskelzucken, diffuse Blutungen und Reizerscheinungen im Dünndarm. Die Kondensationsprodukte mit Aldehyden sind nur teilweise wirksam[6]).

Acetophenon-p-phenetidid $C_6H_5C(NC_6H_4OC_2H_5)CH_3$. Bildet sich aus Acetophenon und p-Phenetidin bei 135—140°[7]). Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 88°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Schwach aromatischer Geschmack; jasminartiger Geruch. Durch Säuren besonders in der Wärme leicht spaltbar. Hat antipyretische und antineuralgische Eigenschaften.

Acetophenon-o-oxychinolin („Malarin"). Geruch- und geschmacklos. Besitzt antineuralgische und hypnotische Eigenschaften.

Acetophenonsulfonsäure $C_6H_4(SO_3H)COCH_3$. Aus Acetophenon mit Pyroschwefelsäure[8]). Das Bleisalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Acetotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

o-Acetotoluol $(CH_3)^2C_6H_4(COCH_3)^1$. Bildet sich aus o-Toluylsäurechlorid mit Zinkmethyl[9]). Siedep. 216°.

m-Acetotoluol $(CH_3)^3C_6H_4(COCH_3)^1$. Aus Calciumacetat und m-toluylsaurem Calcium beim Destillieren[10]), aus m-Toluylsäurechlorid analog dem o-Derivat[9]). Siedep. 218—220°.

p-Acetotoluol $(CH_3)^4C_6H_4(COCH_3)^1$. Aus Toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$[11]). Aus Toluol und Essigsäureanhydrid durch $AlCl_3$[12]), oder Eisessig und Chlorzink mit $POCl_3$[13]). Flüssig. Siedep. 219° bei 760 mm.

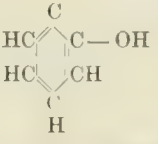
o-Oxyacetophenon.

Mol.-Gewicht 136,06.

Zusammensetzung: 70,56% C, 5,92% H, 23,52% O.

$C_8H_8O_2$.

$CO-CH_3$



---

[1]) Gevekoht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 326 [1883]. — Camps, Archiv d. Pharmazie **240**, 15 [1877].

[2]) Köhler, D. R. P. 56 971; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 21.

[3]) Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 932 [1878]. — Buchka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1714 [1877]. — Hunnius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2009 [1877].

[4]) Camps, Archiv d. Pharmazie **240**, 6 [1902]. — Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1691 [1901]. — Rupe, Braun u. Zembrzuski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3522 [1901].

[5]) Drewsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 162 [1882]. — Klingel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2688 [1885].

[6]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **53**, 87 [1905].

[7]) Valentiner u. Schwarz, D. R. P. 87 897, 98 840; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1186; **5**, 765.

[8]) Krekeler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2626 [1886].

[9]) Klages u. Lickroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1561 [1899].

[10]) Buchka u. Irish, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1766 [1887].

[11]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 909 [1897]. — Sorge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1069 [1902].

[12]) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 185 [1882].

[13]) Frey u. Horowitz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 114 [1891].

Vorkommen: o-Oxyacetophenon findet sich im ätherischen Öle aus dem Holz von Chione glabra D. C.[1]).

Bildung: Es entsteht aus o-Aminoacetophenon durch Diazotieren und Verkochen[1]). Aus Flavon beim Eindampfen mit Kalilauge[2]) oder beim Kochen mit alkoholischem Kali[2]). Aus o-Oxyacetophenonmethyläther beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130°[3]).

Darstellung: Man kocht diazotiertes o-Aminoacetophenon mit Wasser[4]).

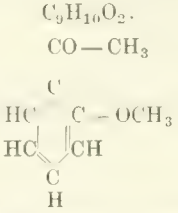
Physikalische und chemische Eigenschaften: Aromatisch riechendes Öl vom Siedep. 213° bei 717 mm. Siedep. 160—165° bei 34 mm. Spez. Gewicht 0,850 bei 15°. Mit Alkohol, Äther und Eisessig mischbar. Mit Alkalien entstehen krystallisierte Salze, die an der Luft wieder zerfallen. Bromwasser bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Schmelzendes Kali bildet Salicylsäure und Phenol. $FeCl_3$ ruft eine violettrote Färbung hervor.

o-Oxyacetophenonmethyläther.

Mol.-Gewicht 150,08.

Zusammensetzung: 71,96% C, 6,72% H, 21,32% O.

$C_9H_{10}O_2$.



Vorkommen: Findet sich neben o-Oxyacetophenon im ätherischen Öle des Holzes von Chione glabra D. C. [1]).

Bildung: Entsteht beim längeren Kochen von o-Methoxybenzoylessigsäureäthylester mit Schwefelsäure[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 240° bei 712 mm.

o-Oxyacetophenonäthyläther $C_2H_5O \cdot C_6H_4COCH_3$. Bildet sich aus o-Äthoxybenzoylessigsäureester und verdünnter H_2SO_4[6]), aus Äthyläther-o-cumarilsäure beim Kochen mit verdünntem HCl[7]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 38,5—39,5°; 43°. Siedep. 243—244°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf äußerst flüchtig.

o-Acetoxyacetophenon $CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$. Aus o-Oxyacetophenon und Essigsäureanhydrid[4]) [8]). Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 89°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther.

o-Oxyacetophenonoxim $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(NOH)CH_3$[9]). Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 112°.

o-Oxyacetophenonphenylhydrazon $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)N—NH—C_6H_5$. Schmelzp. 108°.

o-Methoxyacetophenonphenylhydrazon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)N—NH—C_6H_5$. Schmelzpunkt 86°.

5-Chlor-2-oxyacetophenon $HO \cdot C_6H_3Cl \cdot COCH_3$. Bildet sich aus p-Chlorphenol durch Acetylchlorid und $FeCl_3$[10]). Krystalle aus Alkohl vom Schmelzp. 55°, 57°. Schwer löslich in Wasser. $FeCl_3$ gibt eine kirschrote Färbung der wässerigen Lösung.

1², 5-Dichlor-2-methoxyacetophenon $CH_3O \cdot C_6H_3Cl \cdot COCH_2Cl$. Aus Chloranisol, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$[11]). Schmelzp. 71°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Der Dampf reizt die Schleimhäute heftig.

[1]) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **75**, 68 [1898]; Proc. Chem. Soc. **1898/99**, 220.
[2]) Feuerstein u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1761 [1898].
[3]) Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1309 [1892].
[4]) Friedländer u. Neudörfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1080 [1897].
[5]) Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1308 [1892].
[6]) Besthorn, Bauzhaf u. Jaeglé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3036 [1894].
[7]) Fittig u. Claus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **269**, 10 [1892].
[8]) Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1310 [1892].
[9]) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **75**, 69 [1898].
[10]) Nencki u. Stöber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1771 [1897].
[11]) Kunckell u. Johannssen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 170 [1898].

5-Brom-2-oxyacetophenon $HO \cdot C_6H_3Br \cdot COCH_3$ [1]). Nadeln vom Schmelzp. 61—62°. $FeCl_3$ gibt der alkoholischen Lösung violette Färbung.

5-Amino-2-oxyacetophenon $HO \cdot C_6H_3(NH_2)COCH_3$. Durch elektrolytische Reduktion von m-Nitroacetophenon in Vitriolöl [2]). Aus 5-Acetamino-2-oxyacetophenon durch konz. HCl [3]). Krystalle aus Wasser vom Schmelzp. 110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem H_2O.

m-Oxyacetophenon

$(HO)_3C_6H_4(COCH_3)$ [1].

m-Oxyacetophenon entsteht aus m-Aminoacetophenon durch Diazotieren [4]). Nadeln vom Schmelzp. 96°. In heißem Wasser leicht löslich.

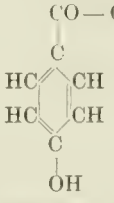
m-Methoxyacetophenon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3$ [4]) (Besthorn usw.). Flüssigkeit vom Siedep. 239—241°; bei 12 mm 128—129°.

p-Oxyacetophenon.

Mol.-Gewicht 136,06.

Zusammensetzung: 70,56% C, 5,92% H, 23,52% O.

$C_8H_8O_2$.



Vorkommen: p-Oxyacetophenon findet sich unter den Spaltungsprodukten des Apiins oder Apigenins [5]), ebenso bei der Kalispaltung des Scutellareins [6]) und Vitexins [7]); durch Hydrolyse von Picein [8]).

Bildung: Es entsteht durch Diazotierung von p-Aminoacetophenon [9]); aus Phenol, Acetylchlorid und sublimiertem $FeCl_3$ in CS_2-Lösung [10]) oder $ZnCl_2$ [11]).

Darstellung: In die erwärmte wässerige Lösung von p-Acetylanisol wird HBr eingeleitet; es wird nur die Hälfte des Materials verseift, um Verharzungen vorzubeugen [12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Äther vom Schmelzp. 108°. Kryoskopisches Verhalten [13]). Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ schwach violett gefärbt.

p-Methoxyacetophenon, p-Acetylanisol $CH_3O \cdot C_6H_4COCH_3$. Wird dargestellt aus Anisol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung [14]) [12]). Aus p-Methoxyphenylpropiolsäure mit Wasser bei 130° [15]); durch Oxydation von p-Methoxyhydatropasäure [16]). Tafeln aus Äther. Schmelzp. 35° [11]); 38,5°. Siedep. 256° bei 760 mm; 152—154° bei 26 mm. Sehr leicht löslich

[1]) Kostanecki u. Ludwig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2953 [1898]. — Claus, D. R. P. 96 659; Chem. Centralbl. **1898**, II, 158.

[2]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 3034 [1896].

[3]) Kunckell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 125 [1901].

[4]) Biginelli, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 440 [1894]. — Besthorn, Bauzhaf u. Jaeglé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3042 [1894].

[5]) Vongerichten, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 131 [1901]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 810 [1897].

[6]) Goldschmidt u. Zerner, Monatshefte f. Chemie **31**, 439 [1910].

[7]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 1024 [1898].

[8]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 948 [1894]. — Charon u. Zamanos, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 741 [1901].

[9]) Klingel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2691 [1885].

[10]) Nencki u. Stöber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1769 [1897].

[11]) Eijkmann, Chem. Weekblad **2**, 92 [1905].

[12]) Charon u. Zamanos, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 742 [1901].

[13]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 42 [1900].

[14]) Gattermann, Ehrhardt u. Maisch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1202 [1890]. — Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **10**, 215 [1891].

[15]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 514 [1897].

[16]) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 782 [1901].

u. Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$. Beim Kochen mit Phosphorsäure bildet sich Anisol[1]). Das Semicarbazon schmilzt bei 181—182° [2]).

p-Äthoxyacetophenon $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Bildet sich aus Phenetol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ [3]). Tafeln aus Äther vom Schmelzp. 39°.

p-Acetoxyacetophenon $CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Entsteht aus Phenylacetat, Acetylchlorid und $AlCl_3$ [4]). Krystalle vom Schmelzp. 54°. Siedep. 160° bei 22 mm.

p-Benzoyloxyacetophenon $C_6H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ [5]). Krystalle vom Schmelzpunkt 132°.

1²-Chlor-4-oxyacetophenon $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ [6]). Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 148°.

1²-Chlor-4-methoxyacetophenon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ [7]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 102°.

1²-Brom-4-methoxyacetophenon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$ [8]).

3-Chlor-4-oxyacetophenon $HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_3$. Aus o-Chlorphenol durch Acetylchlorid und $FeCl_3$ [9]). Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 96°. $FeCl_3$ verursacht keine Färbung.

3-Nitro-4-oxyacetophenon $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. Durch Behandeln von o-Nitroanisol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung[10]). Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 130,5°.

3-Nitro-4-methoxyacetophenon $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$ [10]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 99,5°.

Resacetophenon, 2, 4-Dioxyacetophenon

$$(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

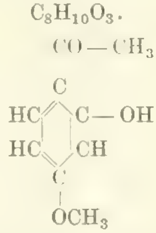
Resacetophenon bildet sich durch Erhitzen von Resorcin, Eisessig und $ZnCl_2$ auf 150° [11]). Durch Kalischmelze aus β-Methylumbelliferon $HO \cdot C_6H_3 \langle {}^{O \text{———} CO}_{C(CH_3) = CH}$ [12]). Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 142°. Zersetzt sich beim Destillieren. $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung weinrot. Beim Erhitzen mit Eisessig und $ZnCl_2$ auf 170° entsteht Resacetein $C_{16}H_{12}O_4$. An Hunde und Kaninchen verfüttert geht Resacetophenon in Resacetophenonschwefelsäure $(CH_3CO)C_6H_3(OH)OSO_3H$ und Resacetophenonglykuronsäure $C_{14}H_{16}O_9 + H_2O$ über[13]). Wird von Hunden und Kaninchen gut vertragen[13]).

Paeonol, Resacetophenon-4-methyläther.

Mol.-Gewicht 166,08.

Zusammensetzung: 65,03% C, 6,07% H, 28,90% O.

$$C_8H_{10}O_3.$$



[1]) Klages u. Lickroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1559 [1899].

[2]) Mameli u. Bignani, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 165 [1909].

[3]) Gattermann, Ehrhardt u. Maisch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1205 [1890]. — Böseken, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 350 [1896].

[4]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 140 [1896].

[5]) Tanret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 949 [1894]. — Charon u. Zamanos, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 741 [1901].

[6]) Kunckell u. Johannssen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 170 [1898].

[7]) Kunckell u. Johannssen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1715 [1897].

[8]) Kunckell u. Scheven, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 173 [1898].

[9]) Nencki u. Stöber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1771 [1897].

[10]) Gattermann u. Stockhausen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3523 [1892].

[11]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 147 [1881].

[12]) Pechmann u. Duisberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2123 [1883].

[13]) Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2733, 2734 [1894].

Vorkommen: Paeonol kommt in der Wurzelrinde von Paeonia Moutan vor[1]).

Bildung: Entsteht aus Resacetophenon, KOH und CH_3J in methylalkoholischer Lösung[2]); aus Resacetophenon und Dimethylsulfat[3]).

Darstellung: Die gepulverte Wurzelrinde wird erschöpfend mit Äther behandelt; der konz. Ätherauszug zur Entfernung von Verunreinigungen mit Soda geschüttelt. Darauf wird mit Natronlauge das Paeonol entzogen und durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die so erhaltene reine Verbindung wird mit Äther ausgeschüttelt und krystallisiert direkt nach Verdunsten des Lösungsmittels[4]). Dargestellt durch Methylierung von Resacetophenon[2]).

Physiologische Eigenschaften: Paeonol soll physiologisch wirksam sein[5]); dieses bestritten[6]). Riecht aromatisch und schmeckt brennend.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 50°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Löslich in kaustischen Alkalien, nicht dagegen in Alcalikarbonaten und NH_3. Konz. Schwefelsäure löst ohne Färbung. $FeCl_3$ ruft in der wässerigen Lösung rotviolette Färbung hervor. Alkalien geben gut krystallisierende Salze. Durch Kochen mit HJ bildet sich Resacetophenon und Jodmethyl. Durch Chromsäure wird es tiefgehend zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Dehydrodiacetylpaeonol $C_{13}H_{12}O_4$ und 3-Methoxy-α-aceto-β-methylchromon[7]).

Methylpaeonol $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. Aus Resacetophenon in Methylalkohol durch Methylsulfat[8]). Krystalle vom Schmelzp. 40°. Siedep. 288°.

Acetylpaeonol $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)$. Aus Paeonol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat durch kurzes Aufkochen[9]). Flache Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 46,5°. Löslich in Äther und Eisessig. $FeCl_3$ gibt keine Färbung.

Exo-Brompaeonolacetat $CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)$. Durch Bromieren von Acetylpaeonol in CS_2-Lösung im Sonnenlicht[10]). Farblose Nadeln vom Schmelzp. 86—87°.

Eso-Brompaeonol $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(OCH_3)(OH)$[10]). Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 171°. Löslich in Alkali. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv violett.

Paeonolketoxim $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$. Aus Paeonol und überschüssigem Hydroxylamin bei längerem Stehen[11]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ und heißem Wasser; schwer in Ligroin und kaltem Wasser. Mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Paeonolphenylhydrazon $CH_3 \cdot C(N{-}NH{-}C_6H_5)C_6H_3(OCH_3)OH$[12]). Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 108°. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien; schwer löslich in Alkohol und Ligroin; leicht in Äther, Benzol und $CHCl_3$.

Acetobrenzcatechin, 3, 4-Dioxyacetophenon

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Entsteht bei der Spaltung von Luteolin mit Kalilauge[13]), oder durch Einwirkung von Zn und Salzsäure auf Chloracetylbrenzcatechin[14]). Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 116°. Die Lösung von Acetobrenzcatechin wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

---

[1]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1776 [1886]. — Martin u. Jagi, Archiv d. Pharmazie **213**, 335 [1878].

[2]) Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2460 [1891]; Berichte d. japanisch. pharmaz. Gesellschaft **1888**, Nr. 77 u. 81.

[3]) Kostanecki u. Nitkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3587 [1905].

[4]) Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2848 [1891].

[5]) Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2459 [1891].

[6]) Realenzykl. d. ges. Pharmazie. Berlin-Wien 1907. **9**, 701.

[7]) Nagai u. Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1284, 1292 [1892]. — Kostanecki u. Rozycki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 102 [1901].

[8]) Perkin u. Turner, Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1085 [1908].

[9]) Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2851 [1891]. — Friedländer u. Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 300 [1897].

[10]) Friedländer u. Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 301 [1897].

[11]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2855 [1891].

[12]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2854 [1891]. — Torrey u. Kipper, Amer. Chem. Journ. **29**, 77 [1907].

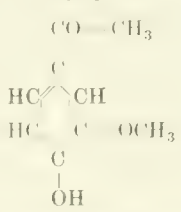
[13]) Perkin u. Horsfall, Journ. Chem. Soc. **77**, 1322 [1900].

[14]) Dzerzgowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 157 [1893].

Acetovanillon. Acetobrenzcatechin-3-methyläther.

Mol.-Gewicht 166,08.
Zusammensetzung: 65,03% C, 6,07% H, 28,90% O.

$C_9H_{10}O_3$.



Vorkommen: Acetovanillon findet sich in der Wurzel des kanadischen Hanfes (Apocynum cannabimum)[1]) und im ätherischen Öle von Apocynum androsaemifolium L.[2]).

Bildung: Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Aceteugenol[3]); bei der Destillation von vanillinsaurem und essigsaurem Calcium[4]); beim Erhitzen eines Gemenges von $ZnCl_2$, $AlCl_3$ und Guajacol in Eisessig auf 140—150°[5]). Bildet sich bei der Spaltung von Scoparin mit 6proz. Kalilauge[6]).

Darstellung: Die zerkleinerte Droge wird mit Alkohol extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen; darauf wird die wässerige Lösung ausgeäthert[1]). Acetovanillon ist mit Apocynin identisch[1]). Dargestellt aus Benzoylvanillin: mit Methylmagnesiumjodid wird Benzoyapocynol erhalten, dieses mit Chromsäure zu Benzoylapocynin oxydiert und dann durch Alkali in Acetovanillon gespalten[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen aus Essigester oder Wasser vom Schmelzp. 115°; 112—114°. Siedet fast unzersetzt bei 295—300°. Siedep. 233—235° bei 15—20 mm. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Unlöslich in Ligroin. Löslich in kalten Alkalien, wird aus diesen mit CO_2 wieder gefällt. Die Lösungen in Wasser werden durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt. Bildet Salze[8]). Das K-Salz ist unbeständig[1]).

Acetylacetovanillon $CH_3O \cdot C_6H_3(OCOCH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Bildet sich beim 4stündigen Kochen von Acetovanillon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[1]) [9]). Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 57°. Unlöslich in Wasser, leicht in Äther.

Benzoylacetovanillon $CH_3O \cdot C_6H_3(OCOC_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetovanillon und Benzoylchlorid[1]) [9]). Nadeln vom Schmelzp. 106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Acetoveratron, Acetobrenzcatechindimethyläther $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetovanillon durch Methylierung[1]) [9]). Aus Veratrol, Acetylchlorid und $AlCl_3$[10]), oder aus 3, 4-Dimethylhydatropaaldehyd oder -säure durch Oxydation[11]). Farblose Prismen vom Schmelzp. 51°. Siedep. 205° bei 10 mm. Unlöslich in Ligroin. Bei der Oxydation entsteht Veratrumsäure.

Methyläthylacetobrenzcatechin $(CH_3O)(C_2H_5O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$[9]). Nadeln vom Schmelzpunkt 78°. Unlöslich in Wasser und Ligroin; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$.

Acetopiperon, Acetobrenzcatechinmethylenäther $CH_2 = O_2 = C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Entsteht durch Spaltung von Paracotoin mit Kalilauge[12]). Durch Oxydation von Protocotoin mit

[1]) Finnemore, Journ. Chem. Soc. **93**, 1513 [1908]; Proc. Chem. Soc. **24**, 171 [1908].
[2]) Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 734 [1909].
[3]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2856 [1891].
[4]) Neitzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2868 [1891].
[5]) Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2869 [1891].
[6]) Goldschmidt u. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **15**, 338 [1894].
[7]) Finnemore, Journ. Chem. Soc. **93**, 1520 [1908]; Proc. Chem. Soc. **24**, 172 [1908].
[8]) Neitzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2864 [1891].
[9]) Neitzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2865 [1891].
[10]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 1021 [1897].
[11]) Bougault, Annales de Chim. et de Phys. [7] **25**, 566 [1902].
[12]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 35 [1879].

$KMnO_4$ [1]). Weitere Bildungsweisen [2]). Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 87—88°. Riecht cuminartig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol.

1[1]-Chloracetobrenzcatechin $(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Brenzcatechin und Chloracetylchlorid, oder Chloressigsäure und $POCl_3$ [3]). Krystalle aus Wasser vom Schmelzp. 173°. Zeigt saure Reaktion. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

1[1]-Bromacetobrenzcatechin $(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$ [3]). Nadeln vom Schmelzp. 170°.

Acetovanillonketoxim $(CH_3O) \cdot C_6H_3(OH)C(NOH)CH_3$ [4]) [5]). Krystallinisch erstarrendes Öl [4]). Schmelzp. 95° [5]).

Acetovanillonsemicarbazon $(CH_3O) \cdot C_6H_3(OH)C(N{-}NH{-}CONH_2)CH_3$ [4]). Farblose Krystalle aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 166°.

Acetovanillonphenylhydrazon $(CH_3O) \cdot C_6H_3(OH)C(N{-}NH{-}C_6H_5)CH_3$ [4]) [5]). Hellgelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phloracetophenon, 2, 4, 6-Trioxyacetophenon

$(HO)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

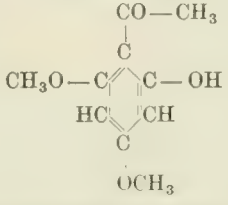
Phloracetophenon entsteht aus Phloroglucin, Acetylchlorid und sublimiertem Eisenchlorid [6]).

Phloracetophenondimethyläther (4-6).

Mol.-Gewicht 196,10.

Zusammensetzung: 61,22% C, 6,12% H, 32,66% O.

$C_{10}H_{12}O_4$



Vorkommen: Phloracetophenon findet sich im ätherischen Öle von Blumea balsamifera D. C. [7]).

Bildung: Bildet sich aus Phloroglucindimethyläther und Acetylchlorid in Petroläther durch Eintragen von $AlCl_3$ und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade [8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 85—88°. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung färbt sich durch $FeCl_3$ tief violett.

Acetylphloracetophenondimethyläther $(CH_3O)_2C_6H_2(OCOCH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Bildet sich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat [8]). Farblose Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 107°.

Dimethylphloracetophenonchlorid $(CH_3O)_2C_6H_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Entsteht neben anderen Verbindungen aus Trimethylphloroglucin, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in Ligroin [9]). Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 142—144°.

---

[1]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2989 [1891]; **25**, 1127 [1892].

[2]) Feuerstein u. Heimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1471 [1901]. — Bougault, Annales de Chim. et de Phys. [7] **25**, 557 [1902]. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 165 [1909]. — Pictet u. Gams, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 210 [1909]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2943 [1909].

[3]) Dzerzgowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 154 [1893]. — Chem. Fabrik v. Heyden, D. R. P. 71312; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 858.

[4]) Finnemore, Journ. Chem. Soc. **93**, 1513 [1908]; Proc. Chem. Soc. **24**, 171 [1908].

[5]) Neitzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2868 [1891].

[6]) Nencki u. Stöber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1767 [1897].

[7]) Jonas, Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1909**, 152.

[8]) Friedländer u. Schnell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2152 [1897]. — Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2262 [1899].

[9]) Friedländer u. Schnell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2153 [1897].

Phloracetophenontrimethyläther $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Wird dargestellt aus Trimethylphloroglucin, Acetylchlorid und sublimiertes $FeCl_3$ in CS_2-Lösung[1]) oder durch $AlCl_3$ in Petroläther[1]). Gestreifte Prismen vom Schmelzp. 100°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Phloracetophenondiäthyläther $(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Phloroglucintriäthyläther durch Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 110° (Kostanecki und Tambor)[1]). Tafeln aus Alkohol vom Schmelzp. 85°.

Phloracetophenontriäthyläther $(C_2H_5O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Phloroglucintriäthyläther und Acetylchlorid mit $FeCl_3$ (Kostanecki und Tambor)[1]). Tafeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 75°.

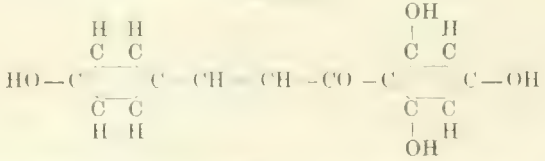
2-Oxy-4, 6-dimethoxychalkon $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$. Aus Phloracetophenondimethyläther, Benzaldehyd in Alkohol durch Natronlauge[2]). Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 91—92°.

Naringenin, 2, 4, 6-Trioxy-4-oxystyrylketon.

Mol.-Gewicht 272,10.

Zusammensetzung: 66,15% C, 4,45% H, 29,40% O.

$C_{15}H_{12}O_5$.



Vorkommen: Als Spaltungsprodukt des Naringins mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure[3]).

Darstellung: Naringin wird zweckmäßig mit 2—3proz. Schwefelsäure 6—8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, damit die Flüssigkeit nicht ins Sieden kommt. Das Naringenin wird dabei als Krystallmasse erhalten, die sich durch Umlösen aus Alkohol weiter reinigen läßt.

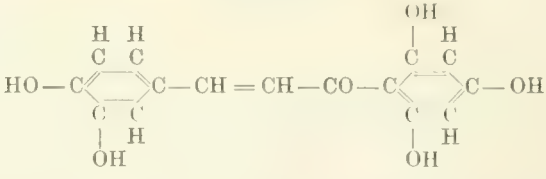
Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Blättchen, die bei 248° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Wasser. Wird aus alkalischer oder ammoniakalischer Lösung durch Säuren, auch durch CO_2, wieder gefällt. Konz. Schwefelsäure löst Naringenin mit gelber Farbe, die bald in Rot umschlägt. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tief braunrot. Natriumamalgam bildet einen roten Farbstoff. Beim Kochen mit Kalilauge wird Phloroglucin und p-Cumarsäure gebildet. Der Geschmack ist viel weniger bitter als der des Naringins. Konstitutionsbeweis[4]).

Eriodictyol, 2, 4, 6-Trioxy-3, 4-dioxystyrylketon.

Mol.-Gewicht 288,10.

Zusammensetzung: 62,48% C, 4,20% H, 33,32% O.

$C_{15}H_{12}O_6$.



[1]) Friedländer u. Schnell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2152 [1897]. — Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2262 [1899].

[2]) Kostanecki u. Emilewicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2263 [1899].

[3]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1322 [1885]; **20**, 297 [1887]. — Hoffmann, Archiv d. Pharmazie **214**, 139 [1879].

[4]) Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**, 2061 [1910].

Vorkommen: Eriodictyol kommt vor in den Blättern von Eriodictyon californicum[1]).

Darstellung: Der alkoholische Blätterextrakt wird mit Wasserdampf behandelt und darauf der Rückstand mit Sodalösung ausgezogen[2]). Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird das Eriodictyol mit Äther ausgeschüttelt[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rehfarbene Tafeln aus 70proz. Essigsäure. Schmelzp. 267°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid werden Polyacetylverbindungen gebildet[1]). Methylsulfat im Überschuß und Kali führt Eriodictyol in die Pentamethoxyverbindung über[3]).

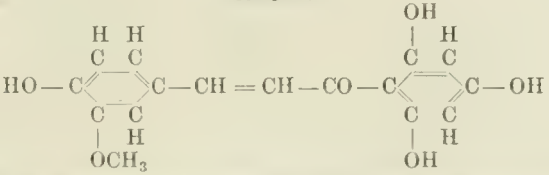
Monomethyleriodictyol (2, 6-Dioxy-4-methoxyphenyl-3, 4-dioxystyrylketon) $C_{16}H_{14}O_6$. Bildet sich aus Eriodictyol mit 1 Mol. Methylsulfat und Natriummethylat[3]). Fast farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 215°. Schwer löslich in Alkohol. Die alkalische Lösung färbt sich nach kurzer Zeit plötzlich schwarz.

Homoeriodictyol = 2, 4, 6-Trioxyphenyl-3-methoxy-4-oxystyrylketon.

Mol.-Gewicht 302,11.

Zusammensetzung: 63,55% C, 4,67% H, 31,78% O.

$C_{16}H_{14}O_6$.



Vorkommen: Homoeriodictyol findet sich in den Blättern von Eriodictyon glutinosum[4]) und E. californicum[1]).

Darstellung: Der alkoholische Blätterextrakt wird mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand mit wässeriger Sodalösung ausgezogen. Das Natriumsalz scheidet sich in der Sodalösung ab und wird dann mit Essigsäure zersetzt[1]). Der nach der Wasserdampfbehandlung verbleibende Rückstand kann auch mit Äther extrahiert werden; die ätherische Lösung wird dann mit Sodalösung ausgeschüttelt[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Tafeln vom Schmelzp. 223°. Wenig löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. In Ätzalkalien und Carbonaten, sowie in Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Die Angabe über optische Aktivität[6]) ist falsch[7]). Homoeriodictyol reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung[8]). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt. Mit wässeriger Kalilauge gekocht wird es in Phloroglucin und Ferulasäure gespalten[1]). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure[1]). Läßt sich mit Essigsäureanhydrid acetylieren. Die „Eriodictyonsäure"[4])[9]) ist mit Homoeriodictyol identisch[5]). Ist geruch- und geschmacklos[8]).

Monomethylhomoeriodictyol $C_{17}H_{16}O_6$. Entsteht beim Kochen des Na-Salzes von Homoeriodictyol mit Jodmethyl in Methylalkohol[1])[3]). Durch Methylierung mit Diazomethan[6]). Gelbe Warzen aus Alkohol vom Schmelzp. 142°. Löslich in Alkali und Ammoniak mit gelber Farbe; $FeCl_3$ ruft in der alkoholischen Lösung intensiv rote Färbung hervor. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Beim Kochen mit 30% Kalilauge bildet sich Vanillin.

Trimethylhomoeriodictyol $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_4$. Bei der Methylierung mit Diazomethan[6]). Gelbe Nadeln aus abs. Alkohol vom Schmelzp. 162°.

[1]) Power u. Tutin, Proc. Chem. Soc. **23**, 133 [1907]; Journ. Chem. Soc. **91**, 887 [1907]; Pharmaceutical Review **24**, Nr. 10.
[2]) Power u. Tutin, 54. Jahresvers. d. Amer. Pharmac. Assoc. zu Indianapolis, Sept. **1906**.
[3]) Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**, 2054 [1910].
[4]) Moßler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 233 [1907].
[5]) Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **95**, 81 [1909].
[6]) Moßler, Monatshefte f. Chemie **28**, 1029 [1907].
[7]) Power u. Tutin, Proc. Chem. Soc. **23**, 243 [1907].
[8]) Moßler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 244 [1907].
[9]) Quirini, Zeitschr. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins **25**, 404 [1887]; **26**, 159 [1888].

Tetraacetylhomoeriodictyol. Bildet sich durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Gelbe Nadeln aus Essigester vom Schmelzp. 154° [1].

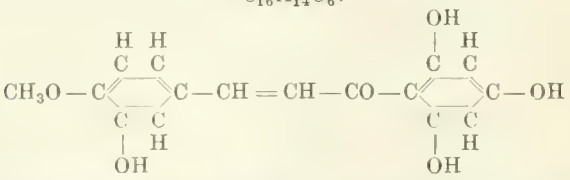
Homoeriodictyolphenylhydrazon. Entsteht aus den Komponenten in essigsaurer Lösung [2]. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 184—186°.

Hesperitin = 2, 4, 6-Trioxyphenyl-3-oxy-4-methoxystyrylketon.

Mol.-Gewicht 302,11.

Zusammensetzung: 63,55% C, 4,67% H, 31,78% O.

$C_{16}H_{14}O_6$.



Vorkommen: Findet sich in den Blättern von Eriodictyon californicum [1], tritt bei der Spaltung von Hesperidin mit verdünnten Säuren neben Glykose und Isodulcit auf [3].

Darstellung: Hesperidin wird mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser, das außerdem 2% Schwefelsäure enthält, auf 120° erhitzt. Nach Fällung mit Wasser wird der Niederschlag in Alkohol gelöst und durch Behandeln mit Bleiacetat von den Verunreinigungen getrennt [3].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Tafeln aus Essigäther vom Schmelzp. 224°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalien, durch CO_2 wieder fällbar. Kryoskopisches Verhalten [4]. $FeCl_3$ erzeugt tief braunrote Färbung. Wird durch Kochen mit KOH in Phloroglucin und Isoferulasäure gespalten, nicht aber durch Kochen mit Schwefelsäure [5]. Durch Kalischmelze entsteht Protocatechusäure. Kurzes Erhitzen mit Natriumamalgam und Wasser, Fällung des Filtrates mit HCl gibt einen Niederschlag, der sich in Alkohol mit rotvioletter Farbe löst. Salze [5]. Schmeckt intensiv süß.

Tetraacetylhesperitin. [5]) Entsteht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid [6]. Farblose Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 127°.

2-Oxy-4, 6-dimethoxyphenyl-3, 4-dimethoxystyrylketon $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH = CH—CO—C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Bildet sich als Nebenprodukt bei der Methylierung von Eriodictyol mit Methylensulfat und Kali in Alkohol. Tiefgelbe Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 154°. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien [7].

2-Oxy-4, 6-dimethoxyphenyl-3, 4-methylendioxystyrylketon $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 — CH = CH — CO — C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Entsteht aus Phloracetophen-4, 6-dimethyläther und Piperonal [8]. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 162—163°. Schwer löslich in Alkohol.

2, 4, 6-Trimethoxyphenyl-3, 4-dimethoxystyrylketon $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 — CH = CH—CO—C_6H_2(OCH_3)_3$.

Bildung: Entsteht aus Eriodictyol, Homoeriodictyol und Hesperitin durch erschöpfende Methylierung mit Methylsulfat und Kali [9], oder aus 2, 4, 6-Trimethoxyacetophenon und Vanillinmethyläther in ätherischer Lösung durch fein verteiltes Natrium bei längerem Erhitzen [9].

Eigenschaften: Gelbliche Prismen aus Alkohol. Mit 1 Mol. C_2H_5OH schmilzt es bei 85°. Nach dem Trocknen Schmelzp. 117,5°. Siedep. 325°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig; wenig löslich in Alkohol und CS_2; fast unlöslich in Äther und Ligroin. Beim

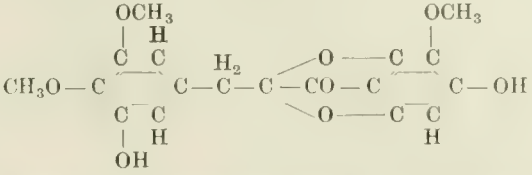
[1]) Power u. Tutin, Proc. Chem. Soc. **23**, 133 [1907]; Journ. Chem. Soc. **91**, 887 [1907].
[2]) Moßler, Monatshefte f. Chemie **28**, 1029 [1907].
[3]) Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 948 [1881].
[4]) Perkin u. Phipps, Proc. Chem. Soc. **19**, 284 [1903].
[5]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 1037 [1898].
[6]) Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**, 2060 [1910].
[7]) Tutin, Journ. Chem. Soc. **97**, 2054 [1910].
[8]) Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2267 [1899].
[9]) Tutin u. Caton, Journ. Chem. Soc. **97**, 2062 [1910].

Erhitzen mit $AlCl_3$ wird eine Methylgruppe abgespalten und es resultiert 2-Oxy-4, 6-dimethoxyphenyl- 3, 4-dimethoxystyrylketon (s. oben). Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Veratrumaldehyd und Phloracetophenondimethyläther[1]).

Irigenin.

Mol.-Gewicht 360,13.
Zusammensetzung: 59,98% C, 4,48% H, 35,54% O.

$C_{18}H_{16}O_8$.



Vorkommen: Irigenin ist das Spaltungsprodukt von Iridin aus Iris florentina[2]).

Darstellung: Iridin wird mit Vitriolöl, Wasser und Alkohol im geschlossenen Gefäß 6 Stunden auf 100° erhitzt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 186°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser. Die Lösung von Irigenin wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt. Beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre mit konz. Kalilauge wird es in Iridinsäure $(CH_3O)_2C_6H_2(OH)CH_2COOH$, in Iretol $CH_3O \cdot C_6H_2 \cdot (OH)_3$ und Ameisensäure zerlegt.

Acetylirigenin $C_{18}H_{15}O_8 \cdot COCH_3$. Entsteht aus dem Diacetylprodukt durch kurzes Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Soda[2]). Nadeln aus Chloroform vom Schmelzp. 169°.

Diacetylirigenin $C_{18}H_{14}O_8 \cdot (COCH_3)_2$. Durch Kochen von Irigenin mit Essigsäureanhydrid. Aus Äther bildet es Krystalle vom Schmelzp. 122°; aus $CHCl_3$ dagegen Blättchen, die Krystall-$CHCl_3$ enthalten, vom Schmelzp. 82°[2]). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform.

Dibenzoylirigenin $C_{18}H_{14}O_8(COC_6H_5)_2$. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 123—126°.

Benzylacetophenon

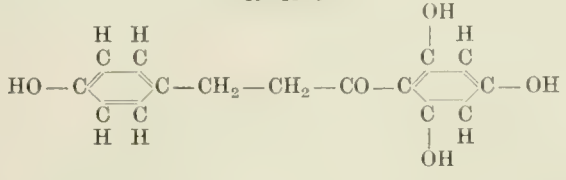
$C_6H_5—CH_2—CH_2—CO—C_6H_5$.

Benzylacetophenon entsteht durch Reduktion von Benzalacetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure[3]); beim Behandeln von Benzylbenzoylessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali[4]). Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 72—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Destilliert unzersetzt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Benzoesäure und CO_2.

Phloretin.

Mol.-Gewicht 274,11.
Zusammensetzung: 65,67% C, 5,15% H, 29,18% O.

$C_{15}H_{14}O_5$.



[1]) Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 793 [1904].
[2]) Laire u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2011 [1893].
[3]) Schneidewind, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1325 [1888]. — Harries u. Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **296**, 327 [1897].
[4]) Perkin u. Stenhouse, Journ. Chem. Soc. **59**, 1007 [1891].

Vorkommen: Soll im freien Zustande in der Apfelbaumrinde enthalten sein[1]); tritt als Spaltungsprodukt des Phloridzins[2]) und des Glycyphyllins[3]) auf.

Darstellung: Phloridzin wird in fast siedendem Wasser gelöst und mit 20proz. warmer Schwefelsäure versetzt; die Temperatur wird dicht unter Siedehitze gehalten. Beim Erkalten krystallisiert Phloretin aus[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, süßschmeckende Blättchen vom Schmelzp. 180°; siedet bei 253—255° unter Zersetzung. In Wasser und Äther kaum löslich. In Alkohol und Eisessig in jedem Verhältnis löslich. Die Lösungen in Alkalien ziehen Sauerstoff aus der Luft an. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in Phloroglucin und p-Oxyhydrocumarsäure ein. Salze[2]).

Phloretintrimethyläther $C_{18}H_{20}O_5$. Bildet sich aus Phloretin, KOH, JCH_3 und Methylalkohol[5]). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 152°.

Phloretintetramethyläther $C_{19}H_{22}O_5$. Durch Methylierung von Phloretintrimethyläther[6]). Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 58°.

Tetraacetylphloretin $C_{32}H_{32}O_9$. Durch längeres Erhitzen von Phloretin mit Essigsäureanhydrid[7]) oder kurzes Kochen unter Zusatz von $ZnCl_2$[8]). Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 94°. Unlöslich in Petroläther und kaltem Äther.

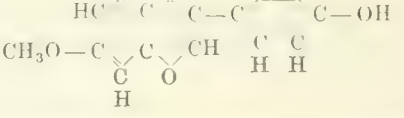
Tetrabromphloretin $C_{15}H_{10}Br_4O_5$. Durch Bromierung von Phloretin[9]). Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 205—210° unter Zersetzung. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Prunetin.

Mol.-Gewicht 284,10.

Zusammensetzung: 67,58% C, 4,26% H, 28,16% O.

$C_{16}H_{12}O_5$.



Vorkommen: Prunetin findet sich in der Rinde einer Prunus emarginata verwandten Art[9]).

Darstellung: Der Alkoholextrakt der Rinde wird mit Wasser aufgenommen; aus dieser Lösung fällt das Prunetin beim Erkalten aus. Wird am raschesten durch Kochen des Alkoholextraktes mit Salzsäure gewonnen. Entsteht bei der Spaltung des Prunetins mit HCl[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 242°. Unlöslich in kaltem Wasser. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Alkalien mit hellgelber Farbe löslich, durch Säuren wieder fällbar. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung bräunlichrot, im Überschuß schmutziggrün. Beim Erhitzen mit JH auf 130° entsteht Prunetol $C_{15}H_{10}O_5$. In siedendem Eisessig bildet sich durch H_2SO_4 ein Sulfat. Hellgelbe Nadeln, die sich beim Waschen mit Eisessig vollständig und beim Waschen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig zum Teil zersetzen.

Methylprunetin $C_{17}H_{14}O_5$. Bildet sich aus Prunetin, Natriummethylat und Jodmethyl in siedendem Methylalkohol[9]). Flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 145°. Unlöslich in Alkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung tiefrot. Die Lösung in Eisessig gibt mit wenig HNO_3 eine smaragdgrüne Färbung.

[1]) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 711; Journ. f. prakt. Chemie **98**, 205 [1866].
[2]) Stas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 200 [1839].
[3]) Rennie, Journ. Chem. Soc. **49**, 860 [1886].
[4]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 357 [1874].
[5]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1396 [1895].
[6]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1397 [1895].
[7]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1395 [1895].
[8]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2686 [1894]. — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 2 [1870].
[9]) Finnemore, Pharmac. Journ. [4] **31**, 604 [1910].

Monoacetylprunetin $C_{16}H_{11}O_5(COCH_3)$. Entsteht durch unvollständige Acetylierung von Prunetin[1]). Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 190°. Leichter löslich als die Diacetylverbindung. $FeCl_3$ verursacht eine Rotfärbung der alkoholischen Lösung.

Monoacetylmethylprunetin $C_{17}H_{13}O_5(COCH_3)$. Durch Acetylierung von Methylprunetin mit Essigsäureanhydrid[1]). Farblose Prismen aus Eisessig vom Schmelzp. 202°.

Diacetylprunetin $C_{16}H_{10}O_5(COCH_3)_2$. Bildet sich durch 2stündiges Kochen von Prunetin mit Essigsäureanhydrid[1]). Krystalle aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Essigester. Schmelzp. 224—226°.

Benzoylprunetin $C_{16}H_{11}O_5(COC_6H_5)$. Durch Benzoylierung von Prunetin[1]). Federförmige Nadeln aus Essigsäureanhydrid und Essigester. Schmelzp. 215°.

Prunetol $C_{15}H_{10}O_5$. Entsteht durch 4stündiges Erhitzen von Prunetin mit HJ auf 130°[1]). Farblose Nadeln, die bei etwa 290° unter Zersetzung schmelzen. $FeCl_3$ verursacht eine bräunlichrote Färbung der alkoholischen Lösung.

Acetylprunetol $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$. Durch Acetylierung von Prunetol[1]). Farblose Nadeln aus Essigester und Alkohol. Schmelzp. 205°.

Benzophenon

$C_6H_5—CO—C_6H_5$.

Bildung: Entsteht bei der trocknen Destillation von benzoesaurem Kalk[2]), aus dem Ammonsalz des Diphenylnitromethans auf 150°[3]). Bei der Oxydation von Diphenylmethan[4]). Aus Benzoesäure, Benzol und P_2O_5 bei 180—200°[5]). Bildet sich aus Quecksilberphenyl und Benzoylchlorid bei 180°[6]). Durch Erhitzen von Benzol und Benzoylchlorid mit Zink auf 180—200°[7]). Aus Benzol und Phosgen in Gegenwart von $AlCl_3$[8]); aus Benzoylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid[9]) in CS_2-Lösung[10]).

Darstellung: Durch Einleiten von Phosgen in eine Mischung von Benzol und $AlCl_3$ oder durch Eintragen von $AlCl_3$ in eine Benzol-$COCl_2$-Lösung[11]). Durch Eintragen von sublimiertem $FeCl_3$ in ein Gemisch von Benzol und Benzoylchlorid[12]); durch Kochen von Benzol, Benzoylchlorid und $SbCl_3$[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen vom Schmelzp. 48—48,5°. Siedep. 305°; 296—297° (Übersicht über die Siedepunkte bei verschiedenem Druck[14]). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Erhitzen mit HJ reduziert zu Diphenylmethan[15]), ebenso Behandeln mit Natrium und Alkohol[16]). Es läßt sich halogenisieren, nitrieren, sulfurieren. Verbindet sich mit NH_3 und Anilin[17]). Einwirkung von Malonester und Phenylessigester[18]). In alkoholischer Lösung bildet sich durch Sonnenlicht Benzpinakon und Acetaldehyd[19]).

[1]) Finnemore, Pharmac. Journ. [4] **31**, 604 [1910].

[2]) Peligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **12**, 41 [1834]. — Chancel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **72**, 279 [1849].

[3]) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 73 [1900].

[4]) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 377 [1871].

[5]) Kollarits u. Merz, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 705; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 538 [1873].

[6]) Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 197 [1870].

[7]) Grucarevic u. Merz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1243 [1873].

[8]) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 518 [1884].

[9]) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 510 [1884].

[10]) Boeseken, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 21 [1900].

[11]) Friedel, Crafts u. Ador, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1854 [1877].

[12]) Nencki u. Stöber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1768 [1897]. — Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2415 [1899].

[13]) Comstock, Amer. Chem. Journ. **18**, 551 [1896].

[14]) Crafts, Bulletin de la Soc. chim. [2] **39**, 282 [1883].

[15]) Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1624 [1874].

[16]) Klages u. Allendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 999 [1898].

[17]) Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1957 [1899].

[18]) Stobbe u. Heun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1957 [1901].

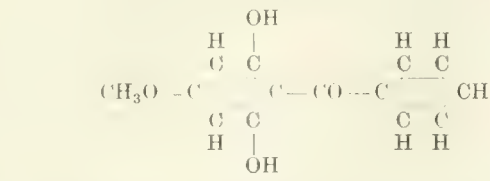
[19]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, I, 98 [1900]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2911 [1900]. — De Coninck u. Derrieu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1768 [1900].

Cotoin = 2, 4, 6-Trioxybenzophenon-4-methyläther.

Mol.-Gewicht 244,10.

Zusammensetzung: 68,82% C, 4,96% H, 26,22% O.

$C_{14}H_{12}O_4$.



Vorkommen: Cotoin ist in der echten Cotorinde (Drimys Winteri) enthalten[1]).

Darstellung: Die Rinde wird mit kaltem Äther extrahiert, das Lösungsmittel zum Teil abdestilliert, dann Ligroin zugesetzt. Es wird vom Harz abgegossen und die Lösung zum Verdunsten aufgestellt. Dem Harz wird noch anhaftendes Cotoin durch Auskochen mit Kalkmilch entzogen und durch Essigsäure gefällt. Das Rohcotoin wird aus Wasser umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: In fein pulverisierter Form erregt es Niesen. Es soll Wirkung auf die Darmschleimhaut besitzen[2]). In subcutanen Gaben von 0,1—1,0 wirkt es bei Kaninchen nicht toxisch[3]). Es hebt die Pankreasfäulnis auf oder verzögert sie; ebenso verzögert es die Milchsäuregärung, stört dagegen nicht die peptische und diastatische Verdauung[4]). Besitzt antidiarrhoische Wirkung. Cotoin geht in den Harn über, jedoch nicht in die Milch[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus Wasser oder Tafeln aus Alkohol oder Chloroform. Schmelzp. 130—131°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Äther, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Aceton und CS_2. Leicht löslich in Alkalien, wird durch CO_2 wieder gefällt. In verdünnter, wässeriger Lösung wird durch $FeCl_3$ eine schwarzbraune Färbung, in konzentrierter ein schwarzbrauner Niederschlag und in alkoholischer Lösung eine tiefbraunrote Färbung erzeugt. Cotoin reduziert Silberlösung in der Kälte, in der Wärme auch Fehlingsche Lösung. Aus einer Lösung von Cotoin in Ammoniak wird durch Bleiacetat ein gelber Niederschlag $Pb_2C_{14}H_8O_4$ erhalten. Durch konz. Schwefelsäure tritt in der Wärme Spaltung in Phloroglucin und Benzoesäure ein. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet sich Cotoindiacetat und das Acetat von Methyl-m-dioxy-γ-phenylcumalin. Konstitution[5]).

Diacetylcotoin $CH_3O \cdot C_6H_2(OCOCH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Cotoin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[6]). Krystalle vom Schmelzp. 91—92°. Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$.

Benzoylcotoin $CH_3O \cdot C_6H_2(OCOC_6H_5)(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Cotoin[7]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 110—112°. Leicht löslich in Äther und Chloroform.

Dibenzoylcotoin $CH_3O \cdot C_6H_2(OCOC_6H_5)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$[8]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 134—135°. Schwer löslich in Äther.

Methylendicotoin $CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2$. Entsteht aus Cotoin und Formaldehyd[9]). Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 211—213°. Besitzen zimtartigen Geruch. „Fortoin". Sehr wenig giftig; besitzt fäulniswidrige und bactericide Eigenschaften[10]).

[1]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 17 [1879].

[2]) Meyer-Gottlieb, Die experimentelle Pharmakologie. Berlin-Wien 1910. S. 182. — Jobst, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1633 [1876].

[3]) Burkart, Württemb. med. Korrespondenzbl. **1876**, 20.

[4]) Pribram, Prager med. Wochenschr. **1880**, Nr. 31, 32, 33.

[5]) Pollack, Monatshefte f. Chemie **22**, 997 [1901].

[6]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 17 [1879]. — Negri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 413 [1894].

[7]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 193 [1894].

[8]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 194 [1894].

[9]) Chininfabrik Zimmer, D. R. P. 104 362; Chem. Centralbl. **1899**, II, 951. — Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 269 [1903].

[10]) Overlach, Centralbl. f. inn. Medizin **21**, 249 [1900].

Dibromcotoin $C_{14}H_{10}Br_2O_4$. Bildet sich aus Cotoin in $CHCl_3$-Lösung durch Brom[1] [2]. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 116°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. $FeCl_3$ färbt die Alkohollösung intensiv dunkelbraun.

Nitrosocotoin $CH_3O \cdot C_6H(OH)_2(NO) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Entsteht aus Cotoin in Alkohol-Eisessig durch Zusatz von KNO_2 [3]. Es entstehen zwei Modifikationen, die beide bei 153—154° schmelzen. Orangegelbe, luft- und gewichtsunbeständige Nadeln und dunkelrote, luft- und gewichtsbeständige Blättchen. Unlöslich in Wasser und Äther; löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol.

Cotoinoxim $CH_3O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot C(NOH) \cdot C_6H_5$ [2]. Blättchen aus Eisessig und Ligroin.

Verbindung von Cotoin mit Phenyleumalin.

Mol.-Gewicht 416,16.

Zusammensetzung: 72,09% C, 4,84% H, 23,07% O.

$$C_{14}H_{12}O_4 + C_{11}H_8O_2.$$

Vorkommen: Findet sich neben anderen Verbindungen in der echten Cotorinde[4].

Bildung: Entsteht aus Cotoin und Phenyleumalin[5].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Ligroin vom Schmelzp. 77°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Äther und Alkohol, ebenso auch in Alkalien. Die Verbindung zerfällt ziemlich leicht.

Verbindung von Cotoin mit Oxyphenyleumalin.

Mol.-Gewicht 432,16.

Zusammensetzung: 69,42% C, 4,46% H, 25,92% O.

$$C_{25}H_{20}O_7.$$

Vorkommen: Die Verbindung ist in der echten Cotorinde enthalten[6].

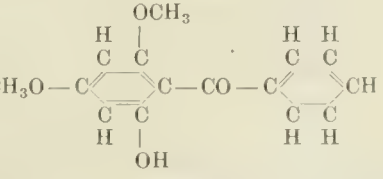
Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus einem Äther-Ligroingemisch wird die Verbindung krystallinisch erhalten. Mit Sodalösung beim Schütteln spaltet sie sich leicht in Cotoin und Oxyphenyleumalin $C_{11}H_8O_3$.

Hydrocotoin = 4, 6-Dimethoxy-2-oxybenzophenon.

Mol.-Gewicht 258,11.

Zusammensetzung: 69,74% C, 5,46% H, 24,80% O.

$$C_{15}H_{14}O_4.$$



Vorkommen: Hydrocotoin ist in der echten Cotorinde enthalten[7].

Bildung: Entsteht aus Benzoylhydrocotoin durch alkoholische Kalilauge[8].

[1] Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 17 [1879]. — Negri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 413 [1894].

[2] Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 416 [1894].

[3] Pollack, Monatshefte f. Chemie **22**, 999 [1901].

[4] Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 29 [1879]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 195 [1894].

[5] Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1553 [1895].

[6] Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 95 [1899].

[7] Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 57 [1879].

[8] Pollack, Monatshefte f. Chemie **18**, 741 [1897].

Darstellung: Aus den harzigen Massen, die bei der Gewinnung von Oxyleucotin, Methylhydrocotoin usw. hinterbleiben, wird das Hydrocotoin durch Natronlauge extrahiert und durch HCl aus der Alkalilösung ausgefällt.

Physiologische Eigenschaften: Es wirkt antidiarrhoisch[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Prismen oder Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 98°. Leicht löslich in Äther, Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig; schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien; in konz. Alkalien scheiden sich die Alkaliverbindungen in Form eines Öles ab[2]). Lösungen von Hydrocotoin in Alkohol werden durch $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt. Aus der NH_3-Lösung wird durch Bleiacetat eine gelbe, amorphe Verbindung gefällt. Durch Kalischmelze entsteht Benzoesäure und Hydrocoton. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 140° bildet sich Benzoesäure, Chlormethyl und ein in Äther schwer löslicher, rotgelber Körper, der sich in Soda mit tiefgelber Farbe löst. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylieren nur teilweise; es entsteht dabei der Dimethyläther des m-Dioxyphenylcumarins: Konstitutionsbeweis. PCl_5 bildet Benzoylchlorid, Benzotrichlorid und $C_6HCl_3(OCH_3)_2$. Jodmethyl, Alkali und Methylalkohol führen Hydrocotoin in das Methylhydrocotoin über.

Acetylhydrocotoin $C_{15}H_{13}O_4(COCH_3)$. Bildet sich aus Hydrocotoin und Essigsäureanhydrid bei 150°[3]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 83°. Beinahe unlöslich in Ligroin; schwer löslich in Eisessig; leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

Benzoylhydrocotoin $C_{15}H_{13}O_4(OCOC_6H_5)$. Aus Phloroglucindimethyläther-benzoat in Benzol, Benzoylchlorid und $ZnCl_2$[4]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 117—118°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

Bromhydrocotoin $C_{15}H_{13}O_4Br$. Durch Einwirkung von Brom auf Hydrocotoin in der Kälte[3]). Hellgelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 147°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und $CHCl_3$. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelbraunrot.

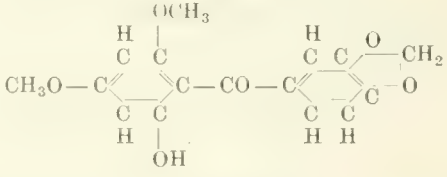
Dibromhydrocotoin $C_{15}H_{12}O_4Br_2$. Bei mäßiger Wärme wird Hydrocotoin bromiert[3]). Schwefelgelbe Prismen vom Schmelzp. 95°. Schwer löslich in Ligroin; leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Eisessig und $CHCl_3$. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelbraunrot.

Protocotoin = Piperonoylphloroglucindimethyläther.

Mol.-Gewicht 302,11.

Zusammensetzung: 63,55% C, 4,67% H, 31,78% O.

$C_{16}H_{14}O_6$.



Vorkommen: Findet sich unter den Bestandteilen der Cotorinde[5]).

Darstellung: Da das Protocotoin ein Begleiter des rohen Hydrocotoins ist, wird dieses viele Male fraktioniert aus Alkohol krystallisiert. Das Protocotoin ist bedeutend schwerer in Alkohol löslich als Hydrocotoin[6]).

Physiologische Eigenschaften: Es wirkt in alkoholischer Lösung subcutan bei Kaninchen nicht giftig[7]). Wird durch den Harn wieder ausgeschieden. Wirkt hemmend auf Pankreas-

[1]) Burkart, Berl. klin. Wochenschr. **1877**, 20. — Fronmüller, Allgem. med. Centralbl. **1878**, 55. — Görtz, Med. Centralbl. **1878**, 27.

[2]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 300 [1891].

[3]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 57 [1879].

[4]) Pollack, Monatshefte f. Chemie **18**, 739 [1897].

[5]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2977 [1891].

[6]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2982 [1891].

[7]) Burkart, Württemb. med. Korrespondenzbl. **1876**, 20. — Jobst, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1633 [1876].

fäulnis und Milchsäuregärung[1]). Besitzt antidiarrhoische und stuhlverstopfende Eigenschaften[2]). Ist völlig geschmacklos.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Prismen[3]) aus Alkohol vom Schmelzp. 141—142°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun. Mit HNO_3 (1, 4) in der Kälte blaugrün, beim Erwärmen Umschlag in schmutzig Rotbraun. In Alkalien mit gelber Farbe löslich, daraus durch CO_2 wieder fällbar. In alkalischer Lösung mit Natriumamalgam leicht reduzierbar. Durch Oxydation mit Chamäleonlösung entsteht Acetopiperon $CH_2{=}O_2{=}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Durch Kalischmelze Protocatechusäure. Mit KOH und Methylalkohol bildet sich bei 150° Veratroylphloroglucintrimethyläther $(HO)_2 \cdot C_{13}H_5O(OCH_3)_3$. Mit KOH und Äthylalkohol der entsprechende Diäthyläther.

Acetylprotocotoin $(CH_3O)_2C_6H_2(OCOCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[4]). Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 103°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Äther, Benzol, Essigester und heißem Alkohol.

Dibromprotocotoin $C_{16}H_{12}Br_2O_6$. Durch Bromieren von Protocotoin in CS_2[5]). Schuppen aus CS_2. Schmelzp. 170°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

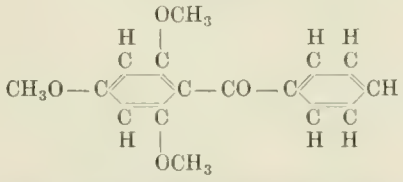
Protocotoinphenylhydrazon $(CH_3O)_2C_6H_2(OH) \cdot C(N{-}NH{-}C_6H_5) \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$[5]). Farblose Prismen aus Alkohol, die sich an der Luft sehr rasch rotbraun färben. Schmelzp. 211°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Methylhydrocoitoin = Benzoylphloroglucintrimethyläther.

Mol.-Gewicht 272,13.

Zusammensetzung: 70,57% C, 5,91% H, 23,52% O.

$C_{16}H_{16}O_4$.



Vorkommen: Methylhydrocotoin ist in der Paracotorinde enthalten[6]).

Bildung: Entsteht durch Behandeln von Hydrocotoin mit KOH und CH_3J in Gegenwart von Methylalkohol[7]). Durch Erwärmen von Phloroglucintrimethyläther mit Benzoylchlorid und Chlorzink in Lösung von Benzol[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline und trimetrische Krystalle[9]) vom Schmelzp. 115°. Läßt sich fast unzersetzt destillieren. Unlöslich in Wasser und Ätzalkalien. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Eisessig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, $CHCl_3$ und heißem Eisessig. Durch methylalkoholisches Kali bildet sich bei 140° Veratroylphloroglucintrimethyläther und Vanilloylphloroglucintrimethyläther. Durch Kalischmelze entsteht Benzoesäure und Phloroglucintrimethyläther. Konz. HCl spaltet bei 140° Benzoesäure ab. PCl_5 liefert Benzoylchlorid, Benzotrichlorid, Trichlorphloroglucintrimethyläther und Dichlorhydrocotoin. Brom im Überschuß führt es in Benzoylbromid und Tribromphloroglucintrimethyläther über.

[1]) Pribram, Prager med. Wochenschr. **1880**, Nr. 31, 32, 33.

[2]) Burkart, Berl. klin. Wochenschr. **1877**, 20. — Fronmüller, Allgem. med. Centralbl. **1878**, 55, — Görtz, Med. Centralbl. **1878**, 27.

[3]) Negri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2983 [1891].

[4]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2982 [1891].

[5]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2985 [1891].

[6]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 53 [1879]. — Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 799 [1893].

[7]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 300 [1891]; **25**, 1120 [1892].

[8]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1497 [1894].

[9]) Negri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1498 [1894]; Gazzetta chimica ital. **23**, I, 474 [1893].

i-Benzoylhydrocoton.

Mol.-Gewicht 272,13.

Zusammensetzung: 70,57% C, 5,91% H, 23,52% O.

$$C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_2—CO—C_6H_5.$$

Vorkommen: i-Benzoylhydrocoton findet sich in der Paracotorinde[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große Blätter aus Alkohol vom Schmelzp. 115°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Färbt sich mit HNO_3 blaugrün. Durch Kalischmelze findet nur schwierig Zerlegung in Benzoesäure und Phloroglucintrimethyläther statt.

Dichlormethylhydrocotoin $(CH_3O)_3 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Methylhydrocotoin und PCl_5[2]). Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 81—82°.

Brommethylhydrocotoin $C_{16}H_{15}BrO_4$. Durch Einwirkung von Brom auf Methylhydrocotoin in der Kälte (Jobst und Hesse)[3]). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 147°. Wenig löslich in Eisessig und $CHCl_3$; leicht in heißem Alkohol, Äther und Aceton.

Dibrommethylhydrocotoin $C_{16}H_{14}Br_2O_4$. Durch Einwirkung von Brom auf Methylhydrocotoin in der Wärme[3]). Krystalle vom Schmelzp. 84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in $CHCl_3$, Äther.

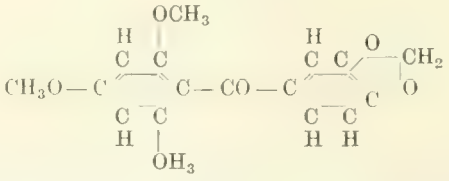
Cotogenin $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. Entsteht beim Schmelzen von Methylprotocotoin mit Kali[4]). Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 27°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylprotocotoin, Oxyleucotin = Piperonoylphloroglucintrimethyläther.

Mol.-Gewicht 316,13.

Zusammensetzung: 64,53% C, 5,10% H, 30,37% O.

$$C_{17}H_{16}O_6.$$



Vorkommen: Methylprotocotoin findet sich in der Cotorinde[5]).

Bildung: Paracotoin wird mit in Methylalkohollösung mit KOH und Jodmethyl behandelt[6]). Entsteht aus Phloroglucintrimethyläther und Piperonylchlorid[7]).

Darstellung: Die zerkleinerte Rinde wird mit Äther extrahiert; aus dem Ätherrückstand wird das Leucotin durch Alkohol entzogen und die letzten Reste Paracotoin durch verdünnte Kalilauge in der Wärme entfernt[8]).

Physiologische Eigenschaften: Besitzt antidiarrhoische Wirkung durch Beeinflussung der Verdauung[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 134 bis 135°. Ist nicht flüchtig. Schwer löslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Mit konz. HCl bei 140° entsteht Protocatechusäure. Durch Erhitzen mit konz. HNO_3 wird eine blaugrüne Lösung und ein blaugrünes Harz gebildet.

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 340 [1893].

[2]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2980 [1891].

[3]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 53 [1879]. — Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 799 [1893].

[4]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 783 [1893].

[5]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 48 [1879]. — Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 779 [1893].

[6]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2984 [1891].

[7]) Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **22**, 305 [1906].

[8]) Jobst u. Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 251 [1877].

[9]) Burkart, Berl. klin. Wochenschr. **1877**, 20.

In der Kalischmelze entsteht zuerst Phloroglucintrimethyläther und Pentaoxybenzophenontrimethyläther, dann Protocatechualdehyd (?), CO_2 und Ameisensäure. Trichlorphloroglucintrimethyläther wird durch PCl_5 gebildet, und die entsprechende Bromverbindung neben Piperonylsäure entsteht durch Brom. Hydroxylamin wirkt nicht auf Methylprotocotoin ein.

Brommethylprotocotoin $(CH_3O)_3C_6HBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$. Aus Oxyleucotin in Eisessig oder $CHCl_3$ durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur (Jobst und Hesse)[1]. — Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 190—192°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

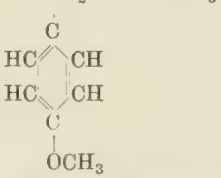
Dibrommethylprotocotoin $C_{17}H_{14}Br_2O_6$. Aus Oxyleucotin und Brom in der Wärme[1]. Schmelzp. 159°.

Anisketon = p-Methoxyphenylaceton.

Mol.-Gewicht 164,10.

Zusammensetzung: 73,13% C, 7,37% H, 19,50% O.

$C_{10}H_{12}O_2$.



Vorkommen: Im Bitterfenchelöl, das aus in Frankreich, Spanien und Algier wildwachsendem Fenchel gewonnen wird[2]); im ätherischen Öl von kultiviertem französischen Bitterfenchel (Foeniculum vulgare Gärtn.)[3]); im russischen Anisöl (Pimpinella Anisum L.) und Sternanisöl (Illicium anisatum)[2]).

Bildung: Anisketon entsteht durch Spaltung des Piceins[4]); aus Anethol[5]); aus p-Pseudopropenylanisol durch Jod und HgO in Gegenwart von Alkohol[6]).

Darstellung: Anethol wird durch Einwirkung von Quecksilberacetat und darauffolgende Verseifung in das entsprechende Glykol verwandelt. Aus diesem wird Wasser mit H_2SO_4 unter Bildung von Anisketon abgespalten[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bewegliche, bei 263° siedende, anisartig riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht 1,095 bei 0°. Durch Oxydation an der Luft oder mit Hilfe von Kaliumpermanganat entstehen Essigsäure und Anissäure.

Anisketoxim $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2—C(NOH)—CH_3$[6]). Schmelzp. 72°. Ziemlich löslich in Benzol.

Anisketonsemicarbazon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2—C(N—NH—CO—NH_2) \cdot CH_3$. Schmelzpunkt 182°.

Anisketonphenylhydrazon $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2—C(N—NH—C_6H_5) \cdot CH_3$[5]). Öliges Produkt.

Iron = 3, 3, 5-Trimethylcyclothexen (1′) 4′-Butenylon.

Mol.-Gewicht 192,16.

Zusammensetzung: 81,18% C, 10,49% H, 8,33% O.

$C_{13}H_{20}O$.

[1]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 48 [1879]. — Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 779 [1893].

[2]) Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 198 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 612 [1896]. — Tardy, Thèse de Paris **1902**, 22. — Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1902**, 11.

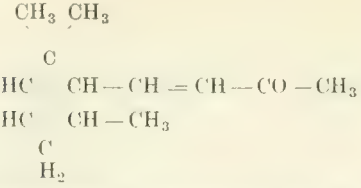
[3]) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 660 [1897].

[4]) Tanret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 80 [1894]. — Vgl. Charon u. Zamanos, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 741 [1901].

[5]) Toennies, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2984 [1887].

[6]) Béhal u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 561 [1901]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 275 [1901].

[7]) Tiffeneau u. Daufresne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1356 [1907].



Vorkommen: Iron bildet den Träger des Veilchenaromas im Rhizom von Iris florentina[1]), I. germanica und I. pallida[1]) und der Blüten von Viola odorata[1]). Ist wahrscheinlich enthalten im ätherischen Öle von Acacia Cavenia Hook. et Arn.[2]) und Acacia Farnesiana[2]).

Bildung: Durch Kondensation von Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester wird Isophoroncarbonsäureester erhalten, der sich mit PCl_5 in δ-Chlorcyclogeranioladiencarbonsäureester überführen läßt. Durch Reduktion zu Δ_1-Cyclogeraniumsäurealdehyd und darauffolgende Kondensation mit Aceton entsteht Iron[3]).

Darstellung: Die neutralen Bestandteile eines Ätherauszuges von Veilchenwurzeln werden mit Dampf destilliert. Die zuerst übergegangenen Teile werden in Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali in geringem Überschuß versetzt und in Wasser gegossen. Dann wird sofort mit Äther ausgeschüttelt und wiederum mit Dampf destilliert. Die ersten Anteile des Destillates werden mit Phenylhydrazin einige Tage sich selbst überlassen; das dann gebildete Phenylhydrazon wird durch Ausblasen mit Dampf gereinigt und mit Schwefelsäure gespalten[1]) [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Iron ist ein Öl, das unter 16 mm Druck bei 144° siedet. Spez. Gewicht 0,939 bei 20°. $n_D = 1{,}50113$. Dreht das polarisierte Licht nach rechts. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Durch NaOCl wird aus Iron $CHCl_3$ abgespalten. Jodwasserstoff und Phosphor reduzieren es zu Iren $C_{13}H_{18}$[5]). (Derivate des Irens vgl. Bd. VII, 1. Hälfte, S. 532.) Besitzt den charakteristischen Veilchengeruch; ermüdet in konzentrierter Form sehr rasch die Geruchsnerven.

Ironoxim $C_{13}H_{20} : NOH$[6]). Wird sehr schwer fest und schmilzt dann bei 121,5°. Blättchen aus Ligroin.

Ironsemicarbazon $C_{13}H_{20} = N—NH—CO—NH_2$[6]). Erstarrt nicht in der Kälte.

Ironthiosemicarbazon $C_{13}H_{20} = N—NH—CS—NH_2$[7]). Schmelzp. 181°.

Ironphenylhydrazon $C_{13}H_{20} = N—NH—C_6H_5$[5]). Gelbbraunes Öl. Das rohe Iron wird über das Phenylhydrazon gereinigt.

Iron-p-bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20} = N—NH—C_6H_4Br$[8]). Nadeln vom Schmelzp. 168—170°. Kann zur quantitativen Bestimmung des Irons verwendet werden.

Isoiron.

Mol.-Gewicht 192,16.

Zusammensetzung: 81,18% C, 10,49% H, 8,33% O.

$C_{13}H_{20}O$.

Vorkommen: Findet sich im Kostuswurzelöl[9]).

Darstellung: Isoiron wird erhalten, wenn die nach Veilchen riechenden Anteile der Fraktionen des Kostuswurzelöles mit substituierten Ammoniaken, z. B. p-Hydrazinbenzol-

[1]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2679 [1893]. — Flückiger, Archiv d. Pharmazie **208**, 481 [1876]. — Vogl, vgl. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1900/1903.

[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1901**, 16; Okt. **1903**, 16. — Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 235 [1903].

[3]) Merling u. Welde, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 119 [1909].

[4]) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 72 840; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 888.

[5]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2682 [1893].

[6]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1755 [1895].

[7]) Chuit, Revue générale de Chimie pure et appl. **6**, 510 [1903].

[8]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1757 [1895].

[9]) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 120 559; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1219.

sulfosäure, behandelt werden und die dadurch entstandene Verbindung mit verdünnten Säuren gespalten wird[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 140—150° bei 20 mm. Spez. Gewicht 0,93 bei 20°. Isoiron geht bei mehrstündigem Kochen im HJ in einen Kohlenwasserstoff über, der durch $KMnO_4$ zu einer Säure $C_{12}H_{12}O_6$ vom Schmelzp. 214° oxydiert werden kann.

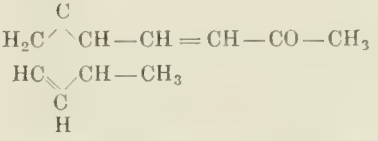
Isoiron-p-bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20} = N - NH - C_6H_4 \cdot Br$[1]). Schmelzp. 161—163°.

Pseudoionon = 2, 6-Dimethyl-4, 6, 8-undekatrienon (10).

$$CH_3—CO—CH = CH—CH = C(CH_3)—CH = CH—CH_2—CH(CH_3)—CH_3.$$

Aus Citral und Aceton durch mehrtägiges Schütteln mit Barytlösung[2]). Öl vom Siedep. 143—145° bei 12 mm. Spez. Gewicht 0,9044. Beim Kochen mit Schwefelsäure bildet sich Jonon.

Jonon = 3, 5, 5-Trimethylcyclohexen (1) 4′-butenylon.



Jonon bildet sich aus Pseudojonon durch H_2SO_4[3]), unter Druck[4]); aus Cyclocitral, Aceton und Alkali[5]); aus Acetyljonon durch Alkali[6]). Nachweis und Reinigung[7]). Öl, das nach Veilchen riecht. Ist in flüssiger Luft löslich[8]). Es tritt in zwei Isomeren, α- und β-Jonon, auf, die sich durch die Hydrosulfonsäureverbindungen trennen lassen[9]).

α-Jonon: Siedep. 127,6° bei 12 mm; $d_{15} = 0{,}9338$; $n_D = 1{,}50001$ (17,2°).

β-Jonon: Siedep. 134,6° bei 12 mm; $d_{15} = 0{,}9488$; $n_D = 1{,}52008$ (17,5°).

Thiosemicarbazone: α-Verbindung. Schmelzp. 121°[9]). — β-Verbindung. Schmelzp. 158°[9]).

Jasmon.

Mol.-Gewicht 164,13.

Zusammensetzung: 80,49% C, 9,83% H, 9,68% O.

$$C_{11}H_{16}O.$$

Vorkommen: Jasmon findet sich im ätherischen Jasminblütenöl[10]) und wahrscheinlich auch im Neroliöl[11]).

Darstellung: Die Fraktionen des Jasminblütenöles, welche über 100° bei 4 mm Druck sieden, werden mit Pikrinsäure behandelt, um das Indol zu entfernen; darauf wird durch Hydroxylamin das Jasmonoxim abgeschieden, welches mit Säuren zerlegt wird[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes, nach Jasminblüten riechendes Öl vom Siedep. 257—258° bei 755 mm. Spez. Gewicht 0,945 bei 15°. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Färbt sich beim längeren Stehen dunkel. Der äußerst intensive und haftende Jasmingeruch tritt besonders in verdünnter Lösung hervor.

[1]) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 120559; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1219.

[2]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2692 [1893]; D. R. P. 73089; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 889.

[3]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2693 [1893]. — Barbier u. Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1003 [1896].

[4]) Alexander, D. R. P. 157647; Chem. Centralbl. **1905**, I, 310.

[5]) Strebel, D. R. P. 108335; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1177. — Haarmann u. Reimer, D. R. P. 116637; Chem. Centralbl. **1901**, I, 148.

[6]) Haarmannn u. Reimer, D. R. P. 126960; Chem. Centralbl. **1902**, I, 77.

[7]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 849 [1898].

[8]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 225 [1900].

[9]) De Laire, Revue générale de Chimie pure et appl. **6**, 471 [1903]. — Chuit, Revue générale de Chimie pure et appl. **6**, 422 [1903]; Chemist and Druggist **63**, 1054 [1903].

[10]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2618 [1899]; **33**, 1589 [1900].

[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1903**, 56; Okt. **1903**, 56.

[12]) Heine & Co., D. R. P. 119890; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1076

Jasmonoxim $C_{11}H_{16} = NOH$ [1]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 45°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Jasmonsemicarbazon $C_{11}H_{16} = NH—NH—CO—NH_2$. Gemisch zweier Verbindungen. Das Rohsemicarbazon schmilzt bei 200–204°. Der leichter lösliche Teil hat den Schmelzp. 199—201°, der schwerer lösliche den Schmelzp. 204—206° [1]).

Santalon.

Mol.-Gewicht 164,13.

Zusammensetzung: 80,49% C, 9,83% H, 9,68% O.

$C_{11}H_{16}O$.

Vorkommen: Santalon ist im ostindischen Sandelholzöl (Santalum album L.) enthalten [2]).

Darstellung: Die bei 80–100° (unter 15 mm Druck) siedenden Anteile des Sandelholzöles werden mit Semicarbazid behandelt und daraus durch Säuren das Keton abgeschieden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 88–89° bei 15 mm; Siedep. 214—215°. Spez. Gewicht 0,9906 bei 15°. $[\alpha]_D = -62°$. Bildet mit HBr in Eisessig ein Hydrobromsantalon.

Santalonoxim $C_{11}H_{16} = NOH$. Krystalle aus Methylakohol. Schmelzp. 74,5—75,5° [2]). Läßt sich mit Schwefelsäure nicht spalten.

Santalonsemicarbazon $C_{11}H_{16} = N—NH—CO—NH_2$. Schmelzp. 175° [2]).

Tuberon.

Mol.-Gewicht 192,16.

Zusammensetzung: 81,18% C, 10,49% H, 8,33% O.

$C_{12}H_{20}O$.

Vorkommen: Tuberon stellt den riechenden Bestandteil in der Tuberosenblüte dar [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 167°. Spez. Gewicht 0,9707 bei 8°. $n_D^{14} = 1{,}5160$. Durch Essigsäureanhydrid tritt keine Acetylierung ein. Nimmt 1 Mol. Brom auf. Durch Phenylhydrazin wird beim Erwärmen Wasser abgespalten. Durch Oxydation mit wässeriger Chromsäure bildet sich Formaldehyd.

Muskon.

Mol.-Gewicht 238,24 [$C_{16}H_{30}O$].

Zusammensetzung: 80,59% C, 12,67% H, 6,74% O.

$C_{16}H_{30}O$ oder $C_{15}H_{28}O$ (?).

Vorkommen: Muskon ist in dem Sekrete enthalten, welches sich in dem am Bauche des männlichen Moschustieres (Moschus moschiferus) befindlichen Beutel absondert [4]).

Darstellung: Der rohe Moschus wird mit Wasserdampf ausgeblasen, das Destillat ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Zerstörung freier Fettsäuren und verseifbarer Bestandteile wird das rohe Moschusöl mit alkoholischem Kali kurze Zeit erwärmt, dann gewaschen und im Vakuum destilliert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl, das bei 145–147° (3–4 mm) siedet. Unter 752 mm Siedep. 327—330° unter Zersetzung. Spez. Gewicht 0,9268 bei 15°. $[\alpha]_D = -10° 6'$. Im Wasser sehr wenig löslich, dagegen mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar. Besitzt den charakteristischen Moschusgeruch, besonders in großer Verdünnung. In konz. Form ermüdet es sehr bald die Geruchsnerven. Der „künstliche Moschus" ist etwas ganz anderes als Muskon und absolut nicht mit diesem identisch.

[1]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2618 [1899]; **33**, 1589 [1900].

[2]) Müller, Archiv d. Pharmazie **238**, 373 [1900].

[3]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 306 [1899]. — Vgl. Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1459 [1903].

[4]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 483 [1906]. — Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1906**, 98.

Muskonoxim $C_{16}H_{30} = NOH$. Entsteht durch Kochen von Muskon mit Hydroxylaminchlorhydrat und KOH in alkoholischer Lösung. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 46°.

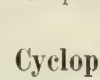
Muskonsemicarbazon $C_{16}H_{30} = N—NH—CO—NH_2$. Bildet sich aus Muskon, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 133—134°. Ist durch Schwefelsäure in Muskon spaltbar.

Cyclopentanon, Adipinketon.

Mol.-Gewicht 84,08.

Zusammensetzung: 71,36% C, 9,61% H, 19,03% O.

C_5H_8O.



Vorkommen: Findet sich im rohen Holzgeist[1]) und in den Destillationsprodukten des Buchenholzes[2]).

Bildung: Entsteht bei der trockenn Destillation von adipinsaurem (wasserfreiem)[3])[1]) oder bernsteinsaurem Kalk[2])[4]); aus Adipinsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Zersetzung der gebildeten Verbindung durch langsame Destillation bei gewöhnlichem Druck[5]); aus Vinyltrimethylenbromid durch Bleioxyd und Wasser bei 135—140°[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl von pfefferminzartigem Geruch. Siedep. 129°[7]); 130—130,5°. Spez. Gewicht 0,948 bei 20°; 0,9416 bei 21,5°. $n_D^{20} = 1,4366$. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure. Durch HCl-Gas polymerisiert sich das Keton[8]). Verbindet sich mit Aldehyden[9]); bildet mit $NaHSO_3$ und HCN Verbindungen. Nachweis durch die Dibenzalverbindung (Schmelzp. 189°)[10]).

Cyclopentanonoxim $C_5H_8 = NOH$[5]). Krystalle vom Schmelzp. 56°.

Cyclopentanonsemicarbazon $C_5H_8 = N—NH—CO—NH_2$. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 203°[11]); Schmelzp. 200—205° (unter Zersetzung)[12]).

Tetrabromid. Durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 101—102°. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasserdampf[13]).

α-Methylcyclopentanon $C_5H_7O \cdot CH_3$. Bildet sich aus α-Methyladipinsäure. Schmelzpunkt 139°[5]).

β-Methylcyclopentanon $C_5H_7O \cdot CH_3$. Entsteht aus β-Methyladipinsäure. Schmelzpunkt 143°[5]).

α, α-Dimethylcyclopentanon . Aus Dimethyladipinsäureanhydrid[14]). Bewegliche, campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 143°.

---

[1]) Hentschel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 318 [1893]. — Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1257 [1875]. — Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 594 [1882].

[2]) Metzner u. Vorländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1885 [1898].

[3]) Hollemann, van der Laan u. Slijper, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 23 [1905].

[4]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 312 [1893].

[5]) Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1356 [1907].

[6]) Gustavson u. Balatow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 93 [1897].

[7]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **353**, 318 [1907].

[8]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1094 [1897].

[9]) Wallach, Nachr. d. Kgl. Gesellschaft d. Wissensch. Göttingen **1907**, 399. — Kauffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3726 [1908].

[10]) Vorländer u. Hobohm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1840 [1896].

[11]) Best u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **95**, 685 [1909].

[12]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2963, Anm. [1896].

[13]) Wallach, Nachr. d. Kgl. Gesellschaft d. Wissensch. Göttingen **1905**, 147.

[14]) Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1084 [1906]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 780 [1908].

α-Isopropylcyclopentanon $C_5H_7O \cdot C_3H_7$. Aus α-Isopropylcyclopentanoncarbonsäureester durch Kochen mit Barytwasser[1]). Menthonartig riechendes Öl. Siedep. 175—176° unter teilweiser Verharzung.

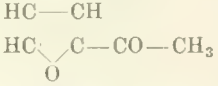
β-Cyclopentanoncarbonsäure $C_5H_7O \cdot COOH$. Aus Malonester und Bromessigsäureester über eine Reihe intermediär entstehender Verbindungen[2]). Schmelzp. 64—65°. Siedep. 197° bei 30 mm. Leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α-Acetylfuran, Methyl-α-furylketon.

Mol.-Gewicht 110,05.

Zusammensetzung: 65,42% C, 5,50% H, 29,08% O.

$C_6H_6O_2$.



Vorkommen: Findet sich im Holzteeröl[3]).

Bildung: Entsteht aus α-Furfuroylessigsäureäthylester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[4]).

Darstellung: α-Acetylfuran kann durch Bildung des entsprechenden Oxims aus dem Holzteeröl isoliert werden; oder es wird das Öl mit Schwefelsäure (von 30%) behandelt, die schwefelsaure Lösung mit konz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt, der darin unlösliche Teil mit Soda gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle von aromatischem Geruch. Schmelzp. 28,5°. Siedep. 173°; 67° bei 10 mm.

α-Acetylfuranoxim $C_4H_3O \cdot C(NOH) \cdot CH_3$. Farblose Prismen vom Schmelzp. 104°[5]). Siedep. 110—111° bei 10 mm. Der Geruch ähnelt dem Phenol und Jodoform.

α-Acetylfuransemicarbazon $C_4H_3O \cdot C(N{-}NH{-}CO{-}NH_2) \cdot CH_3$[5]). Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 148°. Wenig löslich in Alkohol.

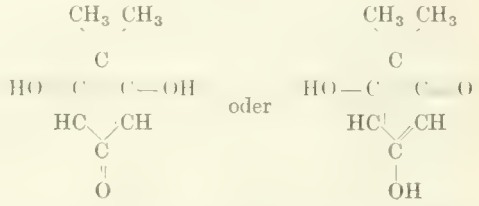
Filixsäuregruppe inkl. Cosin.

Filicinsäure, 1,1-Dimethylcyclohexantrion (2.4.6).

Mol.-Gewicht 154,09.

Zusammensetzung: 62,30% C, 6,48% H, 31,22% O.

$C_8H_{10}O_3$.



Vorkommen: Filicinsäure tritt als Spaltungsprodukt der Filixsäure auf[6]).

Bildung: Entsteht aus Filixsäure durch Einwirkung von 15proz. Natronlauge und Zinkstaub[6]); ferner beim Eindampfen von Aspidin mit Natronlauge in einer Silberschale[7]).

[1]) Kötz u. Schüler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 204 [1906].
[2]) Kay u. Perkin, Proc. Chem. Soc. **32**, 269 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 1640 [1906].
[3]) Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 1184 [1897]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 435 [1901].
[4]) Sandelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 493 [1900].
[5]) Bouveault, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1072 [1901].
[6]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 173 [1898].
[7]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 188 [1898].

Darstellung: 1 Teil Filixsäure wird mit 2 T. Zinkstaub gemischt und mit 5 T. 15proz. Natronlauge auf dem Wasserbade 8 Stunden erwärmt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure behandelt; die Filicinsäure krystallisiert direkt aus.

Physiologische Eigenschaften: Filicinsäure besitzt nicht die Eigenschaften der wirksamen Filixkörper auf Tiere[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Würfel oder unregelmäßige Oktaeder aus abs. Alkohol. Schmelzp. 213—215 unter Bräunung. Die Dämpfe riechen stechend, ähnlich dem Chlor. Läßt sich teilweise unzersetzt sublimieren. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer löslich in Äther und Eisessig. Reagiert gegen Lackmus stark sauer; neutralisiert Alkalien und Ammoniak. Löst sich in Sodalösung unter Entwicklung von CO_2; wird durch Einleiten von CO_2 in diese Lösungen nicht wieder gefällt und läßt sich mit Äther aus den alkalischen Sodalösungen nicht wieder ausschütteln. Die Lösungen zersetzen sich beim längeren Stehen[2]). Durch $FeCl_3$ wird die verdünnte wässerige Lösung rot, die konz. alkoholische Lösung rotbraun. Für Filicinsäure ist Erwärmen mit wenig Eisessig, Essigsäureanhydrid und Anilin infolge smaragdgrüner Färbung charakteristisch; Anilin allein färbt eine alkoholische Lösung rotviolett. Filicinsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung und $KMnO_4$-Lösung[2]). Natriumamalgam greift Filicinsäure nicht an. Kalischmelze erzeugt neben anderen Produkten Essigsäure und Isobuttersäure. 6proz. KMn_4O-Lösung oxydiert zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Isobuttersäure. Mit Methylalkohol, Kalilauge und Jodmethyl entsteht eine kernsubstituierte Methylfilicinsaure. Die Salze sind amorph und mit Ausnahme des Pb- und Hg-Salzes unbeständig; leicht löslich in Wasser.

Filicinsäuremethyläther $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)O$. Eine methylalkoholische Lösung von Filicinsäure wird mit trocknem HCl-Gas behandelt[3]). Prismen aus Essigäther. Schmelzp. 208 . Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwer in Äther, Benzol und Wasser; fast unlöslich in Petroläther. Durch $FeCl_3$ wird die wässerige Lösung rotviolett gefärbt.

Filicinsäureäthyläther $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OH)(OC_2H_5)O$[1]). Prismen vom Schmelzp. 215 . Löslich in Alkohol. $FeCl_3$ erzeugt eine hellpurpurrote Färbung der wässerigen Lösung.

Filicinsäurediäthyläther $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OC_2H_5)_2O$. Entsteht aus dem Monoäthyläther durch Kochen mit Jodäthyl und Kali in abs. Alkohol. Farblose Tafeln oder Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 103—105 . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Schwer löslich in heißem Wasser. Unlöslich in Alkalien und Sodalösung.

Diacetylfilicinsäure $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(OCOCH_3)_2O$. Bildet sich aus Filicinsaure und Essigsäureanhydrid[4]). Prismen und Tafeln aus Alkohol; Schmelzp. 82—85 . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, wenig dagegen in Ligroin. $FeCl_3$ gibt keine Färbung. Durch Erwärmen mit wässerigem oder alkoholischem Kali auf dem Wasserbade wird Filicinsäure regeneriert. Die trocknen Krystalle färben sich nach einiger Zeit intensiv rot.

Dichlorfilicinsäure $(CH_3)_2C_6H_2Cl_2O_3$. Aus Filicinsäure und Phosphorpentachlorid[5]). Platten aus Petroläther; Schmelzp. 79—80 . In Wasser und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Löslich in Alkohol und Äther. $FeCl_3$ gibt keine Färbung, ebenso ist auch die Anilinreaktion auf Filicinsäure negativ.

Tetrachlorfilicinsäure $(CH_3)_2 \cdot C_6Cl_4O_3$. Durch Behandeln von Filicinsaure in Chloroform mit trocknem Chlorgas[6]). Farblose Prismen aus Petroläther; Schmelzp. 83—84 . Besitzt einen dem Chlorhydrat ähnlichen Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Unbeständig gegen Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Bromfilicinsäure $(CH_3)_2C_6H_3BrO_3$. Aus den höher bromierten Filicinsäuren durch Erwärmen mit Eisessig[7]); scheidet sich auch häufig aus den Eisessig-Mutterlaugen der Di- und Tribromfilicinsäure bei längerem Stehen aus. Bildet sich durch spontane Zersetzung der Dibromfilicinsäure an feuchter Luft. Orangerote Tafeln oder Würfel. Schmilzt nicht, zersetzt sich aber oberhalb 250 . In allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Aceton, schwer löslich. Löslich in Soda und Alkalien, durch Säuren wieder fällbar. Die NH_3-, Ba- und Cu-Verbindungen sind krystallinisch. Behandeln mit Natriumamalgam bildet Filicinsäure zurück.

[1]) Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 58 [1896].
[2]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 256 [1899].
[3]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 258 [1899].
[4]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 261 [1899].
[5]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 263 [1899].
[6]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 280 [1899].
[7]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 268 [1899].

Dibromfilicinsäure $(CH_3)_2C_6H_2Br_2O_3$. Entsteht aus Filicinsäure in abs. Alkohol oder in Eisessig durch Brom[1]). Farblose Prismen aus CS_2; Schmelzp. 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und CS_2; unlöslich in Petroläther. In Soda unter CO_2-Entwicklung löslich. An der Luft sehr unbeständig; die Krystalle werden zuerst gelb und wandeln sich in die Monobromverbindung um, die gleichfalls durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Eisessig entsteht.

Tribromfilicinsäure $(CH_3)_2C_6HBr_3O_3$. Bildet sich durch Einwirkung von Brom im Überschuß auf Filicinsäure, eventuell mit Eisessig aufgeschlämmt[1]). Hellgelbe Prismen oder Tafeln aus CS_2; Schmelzp. 132°. Die Verbindung ist beständig. Leicht löslich in Äther und Alkohol; schwer in Wasser, in Benzol unter teilweiser Zersetzung. Löslich in Soda unter CO_2-Entwicklung.

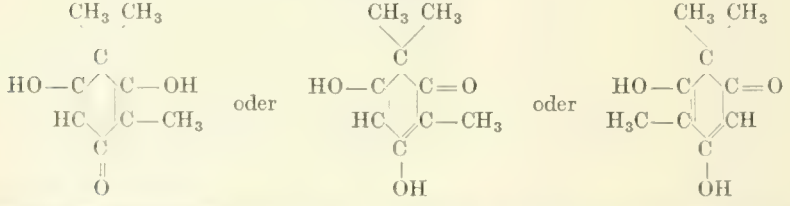
Tetrabromfilicinsäure $(CH_3)_2 \cdot C_6Br_4O_3$. Aus Filicinsäure in Wasser aufgeschlämmt durch Versetzen mit 6 T. Brom[2]). Glänzende Prismen oder Tafeln aus Eisessig oder abs. Alkohol. Schmelzp. 139°. Leicht löslich in Äther und Benzol; unlöslich in Wasser. Verändert sich nicht an der Luft; gegen heißen Alkohol nicht beständig. Natron- und Kalilauge ebenso heiße Sodalösung wirken zersetzend auf Tetrabromfilicinsäure unter Bildung von Hexabromdimethylacetylaceton.

Filicinsäuredisazobenzol $C_8H_8(N \cdot N \cdot C_6H_5)_2O_3$. Aus Filicinsäure und Diazoamidobenzol in Alkohol[3]). Dunkelpurpurrote Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 209°. Leicht löslich in Benzol. Verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Methylenbisfilicinsäure $CH_2(C_8H_9O_3)_2$. Filicinsäure in Kalilauge (5proz.) gelöst wird mit Formaldehyd versetzt und nach halbstündigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert[4]). Farbloses, amorphes Pulver. Erweicht bei 150°, wird bei 200° dünnflüssig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und kochendem Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung braungelb.

Methylfilicinsäure.

$C_9H_{12}O_3$.



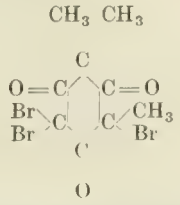
Bildung: Methylenbisfilicinsäure wird mit Natronlauge und Zinkstaub auf dem Wasserbade gespalten. Aus dem alkalischen Filtrat wird Methylfilicinsäure nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausäthern gewonnen[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen und Nadeln aus Essigäther oder Wasser. Schmelzp. 178—180°. Erstarrt nicht wieder krystallinisch nach dem Schmelzen. Teilweise unzersetzt sublimierbar. Die Dämpfe besitzen einen stechenden Geruch. Die farblosen Krystalle, ebenso die wasserigen Lösungen, färben sich an feuchter Luft bald citronengelb. Fast unlöslich in abs. Äther, Benzol und Ligroin; schwer löslich in heißem Essigäther und Aceton; löslich in Alkohol und Wasser. In Sodalösung ohne CO_2-Entwicklung löslich. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lakmus und Phenolphthalein stark sauer. Wenig $FeCl_3$ färbt momentan rotviolett, auf weiteren Zusatz schlägt die Färbung in Braun und Weingelb um (charakteristische Reaktion). Mit Anilin färbt sich die alkoholische Lösung beim Erwärmen braunrot; ammoniakalische Silberlösung wird fast momentan reduziert. Krystallinische Derivate entstehen durch PCl_5, durch Acetylierung und Benzoylierung nicht. Die Trennung von Filicinsäure erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Äther-Methylalkohol.

[1]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 265 [1899].
[2]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 272 [1899].
[3]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 242 [1901].
[4]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 290 [1903].
[5]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 292 [1903].

Dibrommethylfilicinsäure $C_9H_{10}Br_2O_3$. Aus Methylfilicinsäure in Eisessig durch Brom[1]). Farblose Prismen aus CS_2. Schmelzp. 142°. In Sodalösung mit starker CO_2-Entwicklung löslich.

Tribrommethylfilicinsäure $C_9H_9Br_3O_3$.



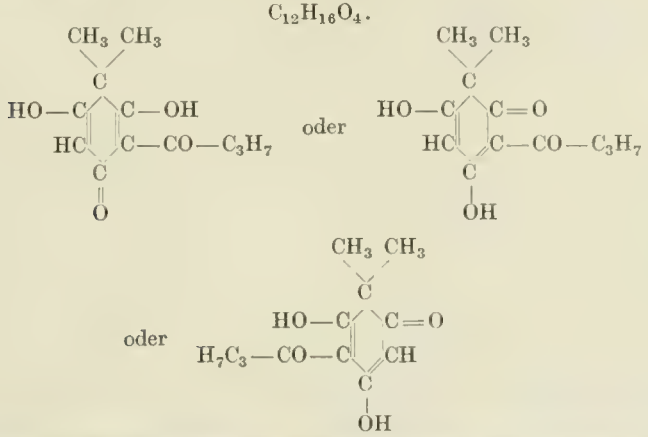
Durch Versetzen von verdünnter wässeriger Methylfilicinsäure (1 : 1200) mit Bromwasser im Überschuß[1]). Farblose Nadeln vom Schmelzp. 116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol; löslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung zersetzt Jodkalium und wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Kalilauge zersetzt die Verbindung rasch; Sodalösung dagegen erst nach längerer Zeit.

Filicinsäurebutanon.

Mol.-Gewicht 224,14.

Zusammensetzung: 64,24% C, 7,21% H, 28,55% O.

$C_{12}H_{16}O_4$.



Vorkommen: Findet sich unter den Spaltungsprodukten der Filixsäure und Flavaspidsäure.

Bildung: Filixsäure oder Flavaspidsäure (1 Teil) wird mit Zinkstaub (2 T.) und 15proz. Natronlauge (5 T.) 5 Minuten lang in einer Silberschale gekocht[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Xylol. Schmelzp. 95—97°. Mit Wasserdampf kaum flüchtig. Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther und Wasser; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Die alkoholische und wässerig-alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmus stark sauer. $FeCl_3$ färbt intensiv rotbraun. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt Blei-, Kupfer- und NH_3-Salze. Durch Versetzen einer alkalischen Lösung mit Brom entsteht Tetrabromfilicinsäure und Buttersäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge in Filicinsäure und Buttersäure. Die Dämpfe riechen unangenehm stechend, ähnlich dem Chlor; es besitzt einen widerlich bitteren und kratzenden Geschmack.

Filicinsäurebutanonhydrat $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O$. Entsteht aus einer wässerigen Acetonlösung des Butanons[3]). Farblose, glänzende Täfelchen; Schmelzp. 65—67°. Verhält sich gegen Lösungsmittel und Reagenzien wie die wasserfreie Substanz.

---

[1]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 295 [1903].
[2]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 236 [1901].
[3]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 238 [1901].

Bromfilicinsäurebutanon $C_{12}H_{15}BrO_4$. Durch Bromierung des Butanons in ätherischer Lösung[1]). Farblose Platten aus Ligroin. Schmelzp. 85°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rotbraun. Bildet ein krystallinisches Silbersalz.

Filicinsäurebutanonphenylcarbaminsäureäther $C_{12}H_{13}(OCONHC_6H_5)O_3$. Bildet sich beim Erhitzen des Butanons mit Phenylisocyanat auf 100° während 6—8 Stunden[2]). Tafeln und Blättchen aus Benzol. Schmelzp. 115°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol; schwer in Petroläther. Zersetzt sich durch Alkalien. Durch Säuren wird das Butanon zurückgebildet.

Filicinsäurebutanonphenylhydrazon $C_{24}H_{26}N_4O$. Entsteht aus den Komponenten in ätherisch-alkoholischer Lösung[1]). Farblose Prismen aus Methylalkohol; Schmelzp. 183—184°. In den meisten Lösungsmitteln außer Wasser löslich; darin jedoch nicht beständig. Durch Kalilauge wird es nicht verändert. Konz. Schwefelsäure gibt zuerst eine veilchenblaue, dann purpurrote und schließlich braune Färbung.

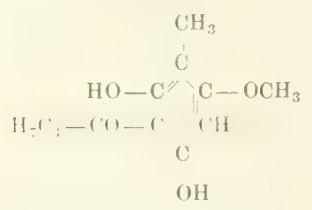
Benzolazofilicinsäurebutanon $C_{12}H_{15}(N{=}N{\cdot}C_6H_5)O_4$. Durch Einwirkung von Diazoamidobenzol auf eine alkoholische Lösung von Filicinsäurebutanon[2]). Orangegelbe, glänzende Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 137°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien; wird durch Säuren wieder gefällt. Ammoniakalische Silberlösung fällt einen zinnoberroten, $CuSO_4$ einen grüngelben Niederschlag.

Aspidinol.

Mol.-Gewicht 224,14.

Zusammensetzung: 64,24% C, 7,21% H, 28,55% O.

$C_{12}H_{16}O_4$.



Vorkommen: Aspidinol findet sich im Filixextrakt[3]).

Darstellung: Aus dem Rohfilicin wird zuerst die Filixsäure isoliert, dann extrahiert man die Rückstände mit Sodalösung, schüttelt die alkalische Lösung mit Äther aus und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit Wasser verrieben und mit $CaCl_2$-Lösung versetzt; das sich ausscheidende rote Pulver wird nach gutem Waschen mit Wasser und Trocknen längere Zeit mit Benzol erhitzt. Beim Einengen der Benzollösung krystallisiert Aspidinol aus[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aspidinol besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Zuerst schmilzt es bei 156—161°, erstarrt wieder bei 150°; bei Wiederholung des Schmelzens steigt der Schmelzpunkt. Es ist sublimierbar. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. Wenig löslich in Alkalicarbonaten, löslich dagegen in Ätzalkalien. $FeCl_3$ erzeugt eine dunkelgrüne Färbung; reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Wird durch Bromierung in Monobromaspidinol übergeführt. Durch Spaltung mit konz. Schwefelsäure entsteht Methylphloroglucinmethyläther und Buttersäure[5]); durch Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge bildet sich gleichfalls Methylphloroglucinmethyläther und Buttersäure[5]).

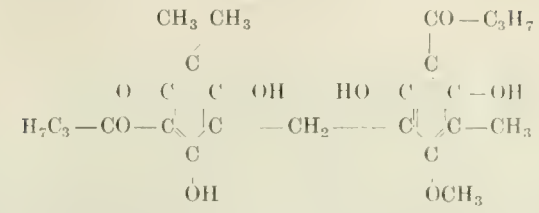
[1]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 244 [1901].
[2]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 238 [1901].
[3]) Hausmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 559 [1899]. — Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 35 [1896].
[4]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 247 [1910].
[5]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 251 [1901].

Aspidin.

Mol.-Gewicht 460,29.

Zusammensetzung: 65,18% C, 7,01% H, 27,81% O.

$C_{25}H_{32}O_8$.



Vorkommen: Aspidin findet sich im ätherischen Extrakt von Aspidium spinulosum Swartz[1][2], von Aspidium aculeatum Doell (Poulson)[3]; Aspidin ist mit Polystichin identisch[3].

Darstellung: Rohfilicin wird mit abs. Äther gerade in Lösung gebracht. Nach einigen Stunden erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der in abs. Alkohol eingetragen wird. Die hierbei nicht gelösten Anteile werden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen[2]. Der Ätherextrakt wird mit Barytwasser geschüttelt; die alkalische Lösung nach Befreiung vom Äther mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol-Äther umkrystallisiert (Poulson)[3].

Physiologische Eigenschaften: Aspidin besitzt wurmwidrige Eigenschaften[4]. Wirkt in Dosen von 0,001—0,003 subcutan bei Fröschen tödlich. Kaninchen sind gegen subcutane Injektionen nicht so sehr empfindlich. Die Vergiftungserscheinungen werden gekennzeichnet durch zentrale Lähmung, begleitet von leichten Krämpfen und aufsteigende Rückenmarkslähmung [Boehm[2]), Poulson[3])]. Aus Aspidin wird durch Pepsin, Pankreatin und Trypsin nicht Phloroglucin und Buttersäure abgespalten[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 124,5°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Äther, Essigäther und siedendem Petroläther; unlöslich in Wasser. Alkalien und Ammoniak geben eine gelbe Lösung; Soda löst ohne CO_2-Entwicklung. Die alkoholische Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer und wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt. Die alkalischen Lösungen färben sich durch den Luftsauerstoff dunkler. In konz. Schwefelsäure in der Kälte mit gelber Farbe löslich; beim Erhitzen Umschlag in Tiefrot, dabei Geruch nach Isobuttersäure. Aspidin reduziert Permanganat, ammoniakalische Silberlösung — dieses bestritten[3]) — und nur schwach Fehlingsche Lösung. Durch Zinkstaub und Natronlauge bildet sich Filicinsäure, Methylfilicinsäure, Methylphloroglucin-β-monomethyläther und Buttersäure[6]). Mit HCl gesättigter Eisessig verursacht tiefgehende Zersetzung; durch HJ und Eisessig entsteht Dihydroflavaspidsäurexanthen[7]).

Acetylaspidin $C_{25}H_{31}O_8(COCH_3)$. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat[8]). Farblose Nadeln oder Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp. 108°. Löslich in Alkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schwachrot.

Aspidinanilid $C_{31}H_{37}O_7N$. Bildet sich aus Aspidin und Anilin durch kurzes Erwärmen[8]). Gelbgefärbte Krystalle aus Alkohol oder Aceton. Schmelzp. 132°. Wenig löslich in Alkalien. Schwer löslich in Ammoniak.

Aspidinphenylhydrazon $C_{37}H_{42}O_5N_4$. Phenylhydrazin und Aspidin werden bei Wasserbadtemperatur erwärmt[8]). Rötliche Krystalle aus Eisessig. Schmelzp. 208—209°. Durch Fällung der Benzollösung mit Ligroin oder der Acetonlösung mit Wasser werden die Krystalle farblos. Mit Bichromat und Schwefelsäure entsteht prachtvolle Violettfärbung. Unlöslich in 10proz. Kalilauge.

[1]) Hausmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 544 [1899].

[2]) Hausmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 546 [1899]. — Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 40 [1896].

[3]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 321 [1903]. — Poulson, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 97 [1895]; **41**, 246 [1898].

[4]) Laurén, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **1896**, 449.

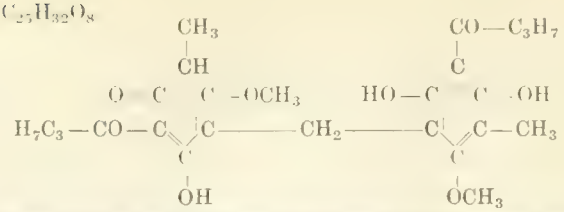
[5]) Gonnermann, Apoth.-Ztg. **22**, 670 [1907].

[6]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 188 [1898].

[7]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 325 [1903].

[8]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 329 [1903].

γ-Aspidin $C_{25}H_{32}O_8$



γ-Aspidin ist mit Aspidin isomer und besitzt wahrscheinlich vorstehende Konstitution. Es entsteht bei der Behandlung von Aspidin mit Zinkstaub und heißer Natronlauge neben anderen Produkten. Hellgelbe Prismen aus abs. Alkohol oder Ligroin. Schmilzt bei 145°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder krystallinisch und schmilzt endlich bei 158—159°. In denselben Lösungsmitteln wie Aspidin löslich; zeigt die gleichen Reaktionen mit konz. Schwefelsäure und $FeCl_3$ wie Aspidin. In NaOH mit gelber Farbe löslich, scheidet mit konz. Natronlauge wahrscheinlich das Na-Salz ab.

Aspidinin.

Vorkommen: Im Filixextrakt kommt Aspidinin in geringer Menge vor[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 110°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Petroläther; leicht löslich in Äther und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ erst dunkelgrün, dann dunkelbraun gefärbt. Es besitzt dem Aspidin analoge physiologische Eigenschaften[1]).

Flavaspidinin, Phloraspin.

Mol.-Gewicht 432,25.

Zusammensetzung: 63,85% C, 6,54% H, 29,61% O.

$C_{23}H_{28}O_8$.

Vorkommen: Findet sich im Filixextrakt in einer Menge von etwa 0,15%[2]).

Darstellung: Bei der Verarbeitung größerer Mengen offizinellen Filixextraktes, sowie bei der Darstellung von Flavaspidsäure aus den Mutterlaugen durch Extraktion und Krystallisation darstellbar[2]).

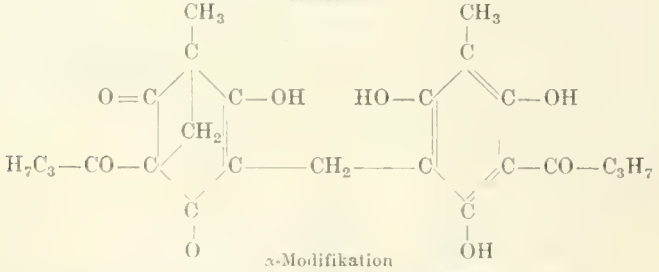
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelbgefärbte Krystalle aus Aceton + Wasser. Schmelzp. 211°; aus Essigäther werden farblose Krystalle vom Schmelzp. 199° erhalten[3]). In reinem Zustande in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich oder fast unlöslich. Alkali- und Erdalkalicarbonate werden zersetzt. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt. Durch Alkalien und konz. Schwefelsäure wird Buttersäure abgespalten. Diazoamidobenzol scheidet aus der alkoholischen Lösung Benzolazomethylphloroglucinbutanon vom Schmelzp. 182° ab. Da es schwerer als Flavaspidsäure in CS_2 löslich ist, kann es von dieser hierdurch getrennt werden[3]).

Flavaspidsäure.

Mol.-Gewicht 444,28.

Zusammensetzung: 64,82% C, 6,37% H, 28,81% O.

$C_{24}H_{28}O_8$.

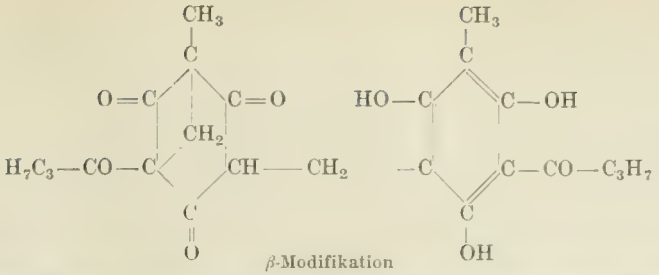


α-Modifikation

[1]) Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 40 [1896].

[2]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 338 [1903]. — Kraft, Archiv d. Pharmazie **242**, 490 [1904].

[3]) Kraft, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **40**, 322 [1902].



β-Modifikation

Vorkommen: Findet sich im Rhizomen von Aspidium filix mas, Athyrium filix femina und Aspidium spinolosum[1]).

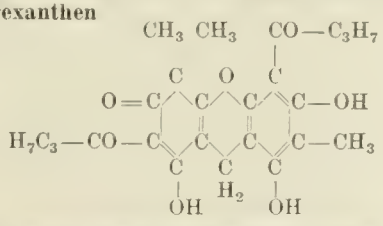
Darstellung: Aus Rohfilicin nach Entfernung der Filixsäure durch Behandeln der eingedampften Mutterlaugen mit Sodalösung, Aufnehmen mit Äther, Fällen der nach Zusatz von Chlorcalcium filtrierten, wässerigen Lösung des ätherischen Destillationsrückstandes mit HCl und Ausschütteln der Säure mit Äther[2]). Durch Krystallisation des Rohfilicins aus CS_2[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Flavaspidsäure ist ebenso wie die Filixsäure ein Muskelgift; sie besitzt eine sehr schwache anthelmintische Wirkung[4]). Sie kommt in zwei Modifikationen vor: Die α-Verbindung (Schmelzp. 92°) wandelt sich beim Schmelzen oder Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig in die β-Verbindung (Schmelzp. 156°) um. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht die β-Modifikation in die α-Modifikation über. Wahrscheinlich stellt das α-Derivat die Enolform und das β-Derivat die Ketoform dar[5]). Leichte Krystallisierbarkeit aus CS_2 ist für Flavaspidsäure charakteristisch[3]). Verhält sich wie eine einbasische Säure und läßt sich mit HCl (Lackmus als Indicator) titrieren[6]). Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung, Fehlingsche Lösung wenig. Durch Spaltung mit Zink und Natronlauge entstehen Buttersäure, Filicinsäure, Filicinsäurebutanon und Methylphloroglucine. Mit Benzoylchlorid bilden sich neben Tribenzoylflavaspidsäure farblose Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 143—144°. Mit Acetylchlorid entsteht wahrscheinlich ein Anhydrid der Flavaspidsäure[6]); durch Kochen mit Äthylalkohol ein äthoxyliertes Dihydroflavaspidsäurexanthen und Methylphloroglucinbutanon.

Diacetylflavaspidsäure $C_{24}H_{26}O_8(COCH_3)_2$. Aus Flavaspidsaure durch Essigsäureanhydrid in der Hitze[7]). Farblose, in Alkalien lösliche Krystalle vom Schmelzp. 142—143°. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung.

Tribenzoylflavaspidsäure $C_{24}H_{25}O_8(COC_6H_5)_3$. Bildet sich aus der β-Säure in 10proz. Kalilauge durch Benzoylchlorid. Amorphes, in Alkalien unlösliches Pulver vom Schmelzp. 150—160° unter vorheriger Sinterung bei 120°. $FeCl_3$ gibt eine rotbraune Färbung.

Dihydroflavaspidsäurexanthen



Entsteht durch Behandeln von Flavaspidsäure mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure[5]). Fast farblose Krystalle, die sich später rötlich färben. Schmelzp. 257—259° unter Zersetzung. Läßt sich nur aus Xylol und Eisessig umlösen, da in allen anderen Mitteln fast unlöslich. Kali- und Natronlauge geben gelbe, nicht fluorescierende Lösungen. Konz. Salpetersäure erzeugt eine feuerrote Färbung.

[1]) Hausmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 548, 55 [1899]; Inaug.-Diss. Leipzig 1899. — Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 277 [1901]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 44 [1896].

[2]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 248, 277 [1901].

[3]) Kraft, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **40**, 322 [1902].

[4]) Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 42 [1896]. — Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 20 [1902]. — Jaquet, Therap. Monatshefte **18**, 397 [1904].

[5]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 310 [1903].

[6]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 278 [1901].

[7]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 281 [1901].

Albaspidin. Methylenbisfilicinsäurebutanon.

Mol.-Gewicht 460,29.
Zusammensetzung: 65,18% C, 7,01% H, 27,81% O.

$$C_{25}H_{32}O_8 = CH_2[C_8H_8(COC_3H_7)O_3]_2.$$

Vorkommen: Albaspidin ist im Rhizom von Aspidium filix mas enthalten[1] [2]).

Bildung: Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Filicinsäurebutanon in sehr verdünnter Kalilauge mit Formaldehyd[3]).

Darstellung: Die von Filixsäure und Flavaspidsäure befreiten Mutterlaugen des Filixextraktes werden wochenlang unter abs. Alkohol aufbewahrt. Dann wird vom krystallinischen Bodensatz abgegossen. Nach Waschen mit Chloroform-Methylalkohol wird aus Aceton und abs. Alkohol oftmals umkrystallisiert (Ausbeute 0,15%)[1]). 1 Teil Filixsäure wird mit 300 T. abs. Alkohol drei Tage lang gekocht. Darauf wird auf ein Drittel des Volumens eingedampft, von sich ausscheidenden Produkten abfiltriert und nun bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Hierbei scheidet sich Albaspidin in Krystallen ab, das durch Umkrystallisieren weiter gereinigt wird[3]).

Physiologische Eigenschaften: Die anthelmintische Wirkung beim Menschen ist unsicher[4]); bei Tieren ist die Wirkung die gleiche wie die der Filixsäure (Boehm)[2]).

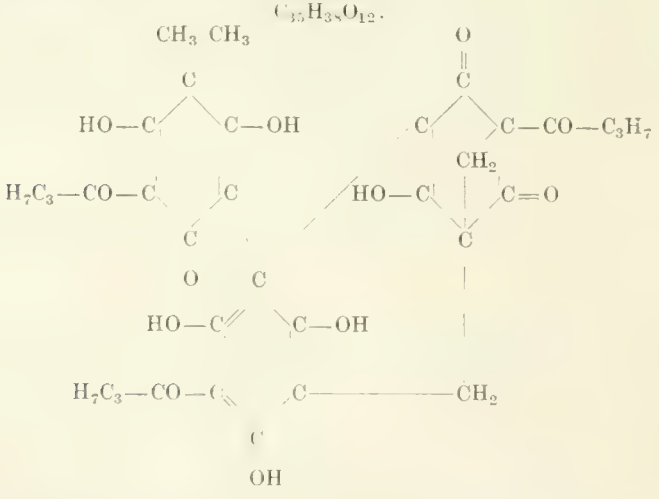
Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 147—148°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther und Benzol, wenig löslich in heißem Aceton, Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol. In Ätzalkalien mit gelber Farbe leicht löslich, in Carbonaten wenig löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung dunkelrot. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, beim vorsichtigen Erwärmen geht diese in Feuerrot über. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reduziert. Durch Zinkstaub und Natronlauge wird Filicinsäure, Buttersäure und eine ölige Masse gebildet[5]). Durch Diazoamidobenzol entsteht Benzolazofilicinsäurebutanon[3]).

Albaspidinphenylhydrazon $C_{37}H_{40}N_4O_4$. Aus Albaspidin und Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 242°. Sehr beständige Verbindung. Löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung.

Filixsäure.

Mol.-Gewicht 650,38.
Zusammensetzung: 64,57% C, 5,91% H, 29,52% O.

$C_{35}H_{38}O_{12}$.



[1]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 301 [1901].
[2]) Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 35 [1896]. — Hausmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 557 [1899].
[3]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 305 [1901].
[4]) Jaquet, Therap. Monatshefte **18**, 397 [1904].
[5]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 269 [1901].

Vorkommen: Findet sich in der Wurzel von Aspidium filix mas[1]), von Aspidium rigidum Swartz[2]), in den Rhizomenextrakten von Athyrium filix femina[3]) und Aspidium marginale Wild.

Darstellung: Der offizinelle Extractum filicis wird mit einem Alkohol- (95 proz.) Äthergemisch (Vol. 2 : 1) ausgeschüttelt und die ungelöste Filixsäure einige Male mit Äther ausgekocht[4]). Oder das aus dem Extrakt gewonnene Rohfilicin wird mit Aceton behandelt und einige Tage stehen gelassen, die dann abgeschiedenen Krystalle werden nochmals mit Aceton gewaschen und aus Essigäther mehrere Male umkrystallisiert[5]).

Nachweis der Filixsäure: Sie gibt mit Eisenchloridlösung eine dunkelrote, mit konz. Schwefelsäure eine rötliche Färbung, mit Kupferacetat einen unlöslichen Niederschlag; sie reduziert ammoniakalische Silberlösung, dagegen nicht Fehlingsche Lösung[6]). Bestimmung der Filixsäure in offizinellen Präparaten als $Cu(C_{14}H_{15}O_5)_2$[7]) und in Drogen[8]).

Physiologische Eigenschaften: Nach stomachaler Einverleibung (beim Menschen) von Filixextrakt oder nach subcutaner (beim Kaninchen) tritt die Säure als solche wieder im Harn auf[6]). Nach Straub verschwindet sie im Darm größtenteils, im Kaninchenharn wurde wenig Trimethylphloroglucin $C_6H_3(OCH_3)_3$, in den Faeces (von Hunden) die Säure selbst neben Filicinsäurebutanon $C_{12}H_{16}O_4$ nachgewiesen[9]). Die amorphe Filixsäure (Schmelzp. 125), im Filixextrakt präformiert, ist ein unsicheres Bandwurmmittel[10]); die krystallinische (Schmelzp. 184°) ist physiologisch unwirksam. Als trocknes Pulver eingegeben, wirkt Filixsäure beim Menschen sehr unzuverlässig oder gar nicht[11]), ebenso bei Katzen[9]). Die Filixsäure ist ein Nerven- und Muskelgift[9]). Bei Regenwürmern wurde außer dem Schwinden der Spontankontraktion auch Verlust des Muskeltonus beobachtet[9]). Bei Säugetieren wirkt sie erregend auf das Zentralnervensystem, verursacht Muskelzuckungen und tetanische Krämpfe, Muskel- und Herzlähmung, Kollaps. Bei Darreichung von Filixsäure unter gleichzeitiger Verabfolgung von Öl treten oft schwere Vergiftungen, bisweilen sogar Exitus ein (beim Menschen)[12]). Nach größeren Dosen machen sich Vergiftungserscheinungen bemerkbar durch Darmreizung, Erbrechen, Durchfälle, eventuell Ohnmacht und Krämpfe; Blutschädigung[13]), vorübergehende Sehstörungen und Opticusatrophie[14]); bei Tieren wurden außerdem schwere anatomische Veränderungen der Leber und Niere beobachtet[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution[16]). Kleine, glänzende Blättchen aus Äther vom Schmelzp. 184—185 unter Zersetzung[17]). Leicht löslich in Chloroform, CS_2 und Benzol; ziemlich löslich in Äther, Eisessig, Amylalkohol und Toluol, sehr schwer löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Wasser. Gibt keine krystallinischen Derivate. Durch vorsichtiges Einkochen mit Kalilauge entsteht normales Phloroglucin[18]). Beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 170—190 oder mit HCl auf 150—160 entsteht neben einer Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$ die Isobuttersäure; diese Säure entsteht ferner neben Buttersäure, Dimethylmalon-

[1]) Luck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 119 [1845]; Jahresber. f. prakt. Pharmazie **22**, 129 [1845]. — Grabowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 279 [1867].

[2]) Bowman, Pharmaceut. Journ. and Transact. **12**, 263 [1887].

[3]) Hausmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 556 [1899].

[4]) Daccomo, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2963 [1888]; Gazzetta chimica ital. **24**, I, 512 [1894].

[5]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 293 [1901].

[6]) Walko, Archiv f. klin. Medizin **63**, 348 [1899]. — Bocchi, Boll. di Chim. e di Farmacol. **20**, 609 [1896]. — Düsterbehn, Apoth.-Ztg. **13**, 730 [1898].

[7]) Daccomo, Boll. di Chim. e di Farmacol. **5**, 129 [1896].

[8]) Daccomo u. Scoccianti, Annali di Chim. e di Farmacol. **23**, 222 [1896].

[9]) Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 1 [1902].

[10]) Jaquet, Therapeut. Monatshefte **18**, 397 [1904].

[11]) Kobert, Pharmaz. Post **1892**, Dezember.

[12]) Sidler-Huguenin, Korrespondenzbl. f. Schweiz. Ärzte **1898**, Nr. 17. — Rort, Enzykl. Jahresber. (N. F.) **2** (Farnwurzel).

[13]) Grawitz, Berl. klin. Wochenschr. **1894**, Nr. 52.

[14]) Katajama u. Okamoto, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medizin (3. Ser.) **8**, Suppl. 148 [1894]. — Okamoto, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medizin **19**, 76 [1900]. — Uhthoff, Graefe-Saemischs Handb. d. ges. Augenheilk., Lief. 32—34. — Lewin u. Guillery, Die Wirkungen von Arzneimitteln und Giften auf das Auge. Berlin 1905. **2**, 919.

[15]) Fröhner, Monatshefte f. prakt. Tierheilk. **1**; Lehrb. d. Toxikationen S. 279.

[16]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 275 [1901]. — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 342 [1889].

[17]) Luck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3467 [1888].

[18]) Grabowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 279 [1867].

säure, Aceton und CO_2 beim Stehen von filixsaurem Kupfer mit Baryt[1]) oder neben Oxalsäure durch Oxydation der Filixsäure mittels HNO_3 (1,4 spez. Gewicht). Wird durch Chromsäure zu Essigsäure verbrannt. Durch Zinkstaubreduktion in alkalischer Lösung entsteht gleichfalls Isobuttersäure neben Buttersäure, Filicinsäure $C_8H_{10}O_3$ und Phloroglucinderivaten[2]). Verdünnte $KMnO_4$-Lösung bildet Isobuttersäure neben Dimethylmalonsäure; Einwirkung von Brom und Natronlauge erzeugt außerdem noch $CHBr_3$; durch Wasserstoffsuperoxyd entsteht in alkalischer Lösung eine wasserunlösliche, einbasische Säure $C_{14}H_{16}O_6$, durch die Kalischmelze Phloroglucin. Verbindet sich mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Aus Filixsäure in Benzol, $CHCl_3$ oder Alkohol gelöst entsteht durch Diazoamidobenzol Phloroglucinbutanondisazobenzol $[C_6H_3(N=N\cdot C_6H_5)_2(COC_3H_7)O_3]$[3]).

Derivate: Für diese ist die Formel $C_{14}H_{16}O_5$ noch angenommen.

Filixsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_5\cdot C_2H_5$. Rötliche Krystalle vom Schmelzp. 142°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser[4]).

Filixsäurepropylester $C_{14}H_{15}O_5\cdot C_3H_7$. Schmelzp. 158°.

Filixsäureäthylenester $(C_{14}H_{15}O_5)_2C_2H_4$. Rote Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 165°.

Oxime $C_{14}H_{15}O_4N$ (Anhydrid). — 1. α-Derivat entsteht beim Kochen der Säure in Benzol mit Hydroxylaminchlorhydrat in abs. Alkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat[5]). Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 150° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und Äther. — 2. β-Derivat entsteht beim Kochen der Säure in Äther mit Hydroxylaminchlorhydrat in abs. Alkohol mit Calciumcarbonat. Gelbe Krystalle, die bei 197—198° zu einem roten Öle schmelzen. Löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Essigäther.

Benzoylfilixsäure $C_{14}H_{15}O_5\cdot COC_6H_5$. Aus der Säure und Benzoylchlorid. Schmelzp. 123° (aus Alkohol).

Anilinofilixsäure $C_{14}H_{15}O_4:NHC_6H_5$. Entsteht aus Filixsäure durch Kochen mit Anilin und Essigsäure[4]). Schmelzp. 140°.

Chlorfilixsäure $C_{14}H_{15}ClO_5$. Durch Überleiten von trocknem Chlor über gelinde erwärmte Filixsäure[6]).. Amorphe bräunliche Verbindung, löslich in Alkohol, Äther und CS_2, unlöslich in Wasser.

Trichlorfilixsäure $C_{14}H_{13}Cl_3O_5$. Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Aufschlämmung von Filixsäure in Wasser. Amorphe, gelbe Verbindung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

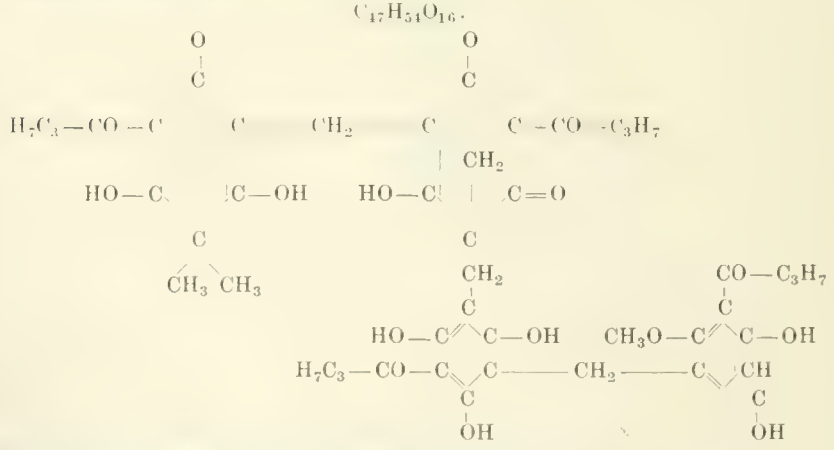
Bromfilixsäure $C_{14}H_{15}BrO_5$. Aus Filixsäure in Eisessig durch Brom[4]). Rote Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 122°.

Filmaron.

Mol.-Gewicht 874,49.

Zusammensetzung: 64,49% C, 6,24% H, 29,27% O.

$C_{17}H_{54}O_{16}$.



[1]) Daccomo, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 445 [1896].
[2]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 178 [1898]; **307**, 249 [1899].
[3]) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 299 [1901].
[4]) Daccomo, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2964 [1888].
[5]) Daccomo, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 442 [1896].
[6]) Luck, Gmelins Handbuch der organischen Chemie **7**, 1064 [1866].

Vorkommen: Filmaron findet sich in den Wurzeln von Aspidium filix mas[1]).

Darstellung: Erfolgt nach einem nicht näher veröffentlichten Verfahren aus dem Filixextrakt.

Physiologische Eigenschaften: Filmaron soll der wirksamste Bestandteil des Filixextraktes sein. Die Spaltung erfolgt im Darm[2]). Injektion größerer Dosen ruft bei Fröschen Zuckungen der Wadenmuskulatur und schwache klonische Krämpfe der Zehen hervor; motorische und sensible Lähmungen[3]). Bei Kaninchen in größeren Dosen per os verursacht es Diarrhöe; Magenschleimhaut locker, Nieren dunkelblaurot, Leber sehr blutreich; Lungen hypostatisch, leicht ödematös[3]). Intravenös bei Kaninchen Krämpfe und Atemstillstand[3]). Besitzt sichere anthelmintische Wirkung beim Menschen, eventuell von leichter Übelkeit und Magenschmerzen begleitet[4]). Pepsin, Pankreatin und Trypsin spalten aus Filmaron kein Phloroglucin und keine Buttersäure ab[5]). Auf der spontanen Zersetzung des Filmarons beruht wahrscheinlich die Ausscheidung von Filixsäure in älteren Filixextrakten, sowie das Nachlassen derselben in ihrer physiologischen Wirkung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Strohgelbes, amorphes Pulver vom Schmelzp. ca. 60°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Äther, Benzol, CS_2, CCl_4, Eisessig und Amylalkohol. Ziemlich schwer löslich in Petroläther und Alkohol, sehr schwer löslich in Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer. Löslich in Alkalien und Sodalösung. Mit $CaCO_3$ und Wasser geschüttelt verliert es Kohlensäure. Reduziert ammoniakalische Silberlösung[6]) — dieses bestritten[5]) — und Fehlingsche Lösung. $FeCl_3$ gibt eine rotbraune Fällung der alkoholischen Lösung. In ganz reinem Zustande völlig beständig. Zerfällt unter dem Einfluß dissoziierender Mittel, besonders von Alkohol und Aceton, in Filixsäure und Aspidinol[7]); die alkalischen Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit. Durch längeres Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge bildet sich Filicinsäure, Filicinsäurebutanon, Aspidinol, Methylphloroglucinmonomethyläther, Phloroglucin, Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin und n-Buttersäure. Bei kürzerem Erhitzen entsteht wenig Filicinsäure, dagegen viel mehr Filicinsäurebutanon und Aspidinol[8]). Durch Diazoamidobenzol wird Benzolazomethylphloroglucin-n-butanon in CCl_4-Lösung, in Alkohollösung jedoch Phloroglucin-n-butanondisazobenzol erhalten[8]). Das Ca-Salz $C_{17}H_{32}O_{16}Ca$ stellt ein amorphes, fleischfarbenes, in Wasser unlösliches Pulver dar[8]).

Kosin.

Mol.-Gewicht 418,27.

Zusammensetzung: 66,03% C, 7,10% H, 26,87% O.

$$C_{23}H_{30}O_7.$$

Vorkommen: Das Kosin findet sich in den weiblichen Blütenständen des Kossobaumes (Bankesia abessynica Bruce, Hagenia abessynica Willdenow, Brayera anthelmintica Kunth[9]) [10]).

Darstellung: Das Kosin wird gewonnen durch Behandeln der Blüten mit einer alkoholischen Lösung von Calciumhydroxyd. Nach dem Abdestillieren des Alkohols werden die Kalkverbindungen durch Essigsäure zerlegt und die sich dabei abscheidende Substanz aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt[11]).

Es tritt in zwei Modifikationen auf:

[1]) Kraft, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **40**, 322 [1902]; Archiv d. Pharmazie **242**, 489 [1904].

[2]) Kobert, vgl. Gonnermann, Apoth.-Ztg. **22**, 670 [1907].

[3]) Jaquet, Therap. Monatshefte **18**, 393 [1904].

[4]) Jaquet, Therap. Monatshefte **18**, 397 [1904].

[5]) Gonnermann, Apoth.-Ztg. **22**, 669 [1907].

[6]) Kiczka, Pharmaz. Praxis **3**, 94; **4**, 134 [1905].

[7]) Kraft, Archiv d. Pharmazie **242**, 492 [1904].

[8]) Kraft, Archiv d. Pharmazie **242**, 489 [1904].

[9]) Wittstein, Repertorium f. d. Pharmazie, Buchner **1839**, 367; **1840**, 24.

[10]) Historischer Überblick der gesamten Arbeiten über die Bestandteile von Flores Kusso: Kondakow, Archiv d. Pharmazie **237**, 481 [1899].

[11]) Pavesi, Correspondentio scientifici in Roma **1852**, November. — Vée, Neues Repertorium f. d. Pharmazie, Buchner **8**, 325 [1852].

α-Kosin.

Darstellung: Wird aus dem käuflichen Kosin, von dem es der Hauptbestandteil ist, durch häufiges Umkrystallisieren aus abs. Alkohol gewonnen[1]).

Bildung: Es entsteht bei der Spaltung des Kosotoxins neben anderen Produkten[2]).

Physiologische Eigenschaften: Es ist geschmack- und geruchlos. Froschversuche ergaben eine physiologische Unwirksamkeit (Lobeck)[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 160°. In kohlensauren Alkalien nur sehr schwer löslich; in Ätzalkalien leichter löslich mit gelber Farbe. In kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; in der Wärme erfolgt Farbenumschlag nach Rot, außerdem tritt Geruch nach Buttersäure auf. Eine Chloroformlösung von α-Kosin reagiert weder mit Brom noch mit Jod. Es reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlösung, dagegen nicht Fehlingsche Lösung. Metallisches Natrium ruft in einer Lösung von α-Kosin in abs. Äther schwache Wasserstoffentwicklung hervor[1]). Es enthält zwei Methoxylgruppen. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure wird Buttersäure[3]) und Methylphloroglucinmonomethyläther abgespalten[4]). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge wird gleichfalls Methylphloroglucinmonomethyläther neben unverändertem Ausgangsmaterial erhalten[5]).

Triacetyl-α-kosin $C_{23}H_{27}(COCH_3)_3O_7$. Weiße Nadeln[6]).

Tribenzoyl-α-kosin $C_{23}H_{27}(CO\,C_6H_5)_3O_7$. α-Kosin wird in 10proz. Kalilauge gelöst und so lange mit Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Der gebildete Niederschlag wird mit Natriumcarbonat und Natronlauge behandelt und aus abs. Alkohol umkrystallisiert[6]). Farblose Prismen vom Schmelzp. 174—175°. Es ist völlig geruchlos. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Alkalicarbonaten und Ammoniak. Eisenchlorid ruft keine Färbung oder Fällung hervor.

β-Kosin.

Darstellung: Es wird aus dem Handelskosin durch Umlösen aus Alkohol neben dem α-Kosin erhalten[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Intensiv gelbgefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 120°. Es verhält sich in den Reaktionen dem α-Kosin analog. In Alkohol ist es leichter löslich als das α-Kosin. Es enthält zwei Methoxylgruppen. β-Kosin ist physiologisch unwirksam (Frosch).

Amorphes Kosin $C_{22}H_{30}O_7$ oder $C_{22}H_{32}O_7$. Beim Versetzen einer Lösung von krystallinischem Kosin in Alkalien mit Säuren (H_3PO_4) oder beim Einleiten von CO_2 in eine Barytwasserlösung fällt es in Flocken aus[8]). Schmelzp. 142°. Die alkoholische Lösung reagiert neutral. Es wirkt nicht giftig auf Frösche.

Protokosin.

Mol.-Gewicht 530,34.

Zusammensetzung: 65,62% C, 7.23% H, 27,15% O.

$C_{29}H_{38}O_9$.

Vorkommen: Es ist in den weiblichen Kossoblüten enthalten[9]).

Darstellung: Aus Kossoblütenextrakt wird Rohkosin dargestellt und dieses in Methylalkohol gelöst. Nach längerer Zeit scheiden sich Krystalle von Protokosin ab[10]).

Bildung: Es entsteht aus dem Anhydrid des Protokosins durch Einwirkung von wasserhaltigem Alkohol[10]).

[1]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 674 [1901]. — Daccomo u. Malagnini, Boll. di Chim. e di Farmaceut. **20**, 609 [1897].
[2]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 688 [1901].
[3]) Flückiger u. Buri, Archiv d. Pharmazie **205**, 193 [1874]. — Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 678 [1901].
[4]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 680 [1901].
[5]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 679 [1901].
[6]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 676 [1901].
[7]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 675 [1901].
[8]) Kondakow u. Schatz, Archiv d. Pharmazie **237**, 496 [1899].
[9]) Leichsenring, Archiv d. Pharmazie **232**, 53 [1894].
[10]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 681 [1901].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 182°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim gelinden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt Isobuttersäuregeruch auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Hitze reduziert, Kupferlösung dagegen nicht. Es enthält zwei Methoxylgruppen. Protokosin bildet eine Anhydroverbindung $C_{58}H_{74}O_{17}$, die durch Umlösen aus wässerigem Alkohol in das Protokosin übergeht. Protokosin ist physiologisch unwirksam.

Kosidin.

$C_{31}H_{46}O_{11}$.

Darstellung: Es wird aus dem Rohkosin gewonnen[1] [2].

Physiologische Eigenschaften: Die Wirkung ist der dem Kosotoxin ähnlich, jedoch schwächer.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Viereckige, fast farblose Tafelchen aus Alkohol. Schmelzp. 178°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Benzol, Chloroform und Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelbraunrot gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Färbung wieder. Es ist in konz. Schwefelsäure mit dunkelbraunroter Farbe löslich; hierbei tritt Geruch nach Isobuttersäure auf. In der Hitze reduziert es ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Es enthält zwei Methoxylgruppen.

Kosotoxin.

Mol.-Gewicht 506,31 oder 1012,62.

Zusammensetzung: 61,62% C, 6,78 % H, 31,60% O.

$C_{26}H_{34}O_{10}$ oder $C_{52}H_{68}O_{20}$ [3].

Vorkommen: Kosotoxin ist in den Kossoblüten enthalten[4] [5].

Darstellung: Es wird aus dem ätherischen Blütenextrakt gewonnen durch Schütteln mit Soda und darauffolgende Fällung der Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure[3] oder Phosphorsäure[5].

Physiologische Eigenschaften: Das Kosotoxin wirkt hauptsächlich peripher muskellähmend, auch auf den Herzmuskel, bei kalt- und warmblütigen Tieren[6]. Beim Menschen wurden lokale Reizwirkungen des Magendarmkanales, Speichelfluß, Übelkeit und Brechdurchfall, sowie Kollapszustände und Sehstörungen beobachtet[6]. 0,004 g töten einen Frosch nach 75 Minuten. Kosotoxin besitzt wurmwidrige Eigenschaften.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe Substanz vom Schmelzp. 62° (Lobeck), 76° (Kondakow und Schatz). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigsäure und scheidet sich dann in amorpher Form wieder aus. Leicht löslich in Soda und Alkalien; fällt beim Neutralisieren wieder aus. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelrote, konz. Schwefelsäure, anfangs eine gelbe, dann rot werdende Färbung. Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung mit Wasser bilden sich rote Flecken. Beim Erwärmen wird Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduziert. Durch Behandeln mit Barythydrat entsteht krystallinisches Kosin und flüchtige Säuren. Es enthält eine resp. zwei Methoxylgruppen. Beim Spalten mit Zinkstaub und Natronlauge bildet sich Dimethyl- und Trimethylphloroglucin, Kosin, etwas Aceton und Buttersäure. Konz. Schwefelsäure zersetzt das Kosotoxin in Isobuttersäure, Trimethylphloroglucin und Methylphloroglucinmonomethyläther. Beim Verbrennen entwickelt sich Geruch nach Isobuttersäure[5].

α-Kosotoxin wurde aus einem minderwertigen ätherischen Kossoblütenextrakt isoliert[7]. Es stellt eine amorphe, dem Kosotoxin ähnliche Substanz dar, die giftiger als dieses ist. Schmelzpunkt 68—69°. Es enthält eine Methoxylgruppe. 0,001—0,002 g töten einen Frosch von 50—60 g binnen 55—60 Minuten.

---

[1] Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 681 [1901].
[2] Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 683 [1901].
[3] Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 685 [1901].
[4] Leichsenring, Archiv d. Pharmazie **232**, 53 [1894].
[5] Handmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 138 [1895].
[6] Kondakow u. Schatz, Archiv d. Pharmazie **237**, 503 [1899].
[7] Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 693 [1901].

Verbindung $(C_{19}H_{12}O_{10})_x$.

Mol.-Gewicht $(400{,}11)_x$.

Zusammensetzung: 56,98% C, 3,03% H, 39,99% O.

Vorkommen: Die Verbindung wurde in einem Kossoblütenextrakt gefunden[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblichweißes Pulver, das aus äußerst kleinen Nadeln zu bestehen scheint. Es verbrennt, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und kaltem Alkohol; schwer löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in Ätzalkalien und Ammoniak mit rotbrauner Farbe.

Rottlerin.

Rottlerin siehe Pflanzenfarbstoffe, Band VI, S. 176.

Santonin.

Santonin siehe aromatische Säuren, in diesem Band.

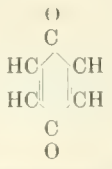
C. Chinone.

p-Chinon, p-Benzochinon.

Mol.-Gewicht 108,03.

Zusammensetzung: 66,65% C, 3,73% H, 29,62% O.

$C_6H_4O_2$.



Vorkommen: Chinon ist im Hautdrüsensekret von Julus terrestris enthalten[2]); tritt als Stoffwechselprodukt bei Streptothrix chromogena auf[3]).

Bildung: Entsteht durch Oxydation von Chinasäure[4]), von Anilin[5])[6]), von Anilinschwarz[7]), von p-Anilinsulfonsäure[8])[9]), von Benzidin[6]), von p-Phenylendiamin[10]), von Hydrochinon[11]), von p-Phenolsulfosäure[9]), von Arbutin[12]), von Betit[13]), von Blättern verschiedener Pflanzen (z. B. Ilex aquafolium, Kaffeeblätter)[14]) mit Bichromat oder Braunstein und Schwefelsäure. Bildet sich bei der elektrolytischen Oxydation von Benzol mit Bleianoden[15]), oder von Anilin oder Hydrochinon in Gegenwart eines Mangansalzes[16]). Entsteht aus Benzol

[1]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 694 [1901].

[2]) Béhal u. Phisalix, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1004 [1900]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 88 [1901].

[3]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **6**, 2 [1900].

[4]) Woskressensky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 268 [1838].

[5]) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1524 [1898].

[6]) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 415.

[7]) Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1934 [1877]. — Willstädter u. Dorogi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2147, 4118 [1909].

[8]) Meyer u. Ador, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 7 [1871].

[9]) Schrader, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 760 [1875].

[10]) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 422.

[11]) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 152 [1844].

[12]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 233 [1858].

[13]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1162 [1901].

[14]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 247 [1854].

[15]) Kempe, D. R. P. 117 251; Chem. Centralbl. **1901**, I, 348.

[16]) Böhringer u. Söhne, D. R. P. 117 129; Chem. Centralbl. **1901**, I, 285.

in Gegenwart von HNO_3 durch Ag_2O_2 [1]); beim Zerlegen von $C_6H_4 \cdot 2\,CrO_2Cl_2$ mit Wasser [2]); beim Behandeln des Bleisalzes von Hydrochinon mit Jod [3]). Bildet sich durch Streptothrix chromogena auf den verschiedensten Substraten; entsteht bei der Gärung von Heu [4]).

Darstellung: Ein Gemisch von 4 T. Anilin, 100 T. Wasser und 32 T. Schwefelsäure wird in der Kälte mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbichromat langsam versetzt, dann wird mit Äther ausgeschüttelt [5]); oder $^1/_3$ der erforderlichen Menge $Na_2Cr_2O_7$ wird in die Anilinlösung eingetragen und erst nach ca. 12 Std. der Rest hinzugefügt [6]). Wasserdampf wird in eine Mischung von Hydrochinon, Braunstein und Schwefelsäure eingeleitet [7]). Wird auch dargestellt durch Oxydation von Anilin auf elektrolytischem Wege [8]).

Nachweis von Chinon: Eine alkoholische Hydrocörulignonlösung färbt wässerige Chinonlösung sofort gelbrot und gibt dann unter Entfärbung einen Niederschlag von stahlblauen, schillernden Nadeln. Nachweis bis zu 0,005 g Chinon im Liter [9]).

Physiologische Eigenschaften: Chinon riecht durchdringend, chlorähnlich. Als Stoffwechselprodukt der Streptothrix chromogena gefunden [10]). Geht im tierischen Organismus in Hydrochinon über [11]) und wird im Harn der vergifteten Tiere als Hydrochinonglykuronsäure wiedergefunden. Chinon bewirkt Aufhören der Lebensfunktionen und Braunfärbung der Gewebe. Starke Nervenreizung, die durch Schmerzempfindung kenntlich wird. Bewirkt Herabsetzung der sekretorischen Funktion der Niere und Nephritis [11]) [12]). Chinon verursacht Fällung des Eiweißes und Bildung von Methämoglobin; wirkt dann auf das gebildete Methämoglobin weiter zerstörend ein [11]) [12]). Selbst in starker Verdünnung ist es für höhere und niedere Pflanzen sehr giftig [13]). Es hemmt die Entwicklung von Mäusetyphusbacillen [13]). Qualquappen gehen in Wasser mit 1‰ Chinongehalt nach kurzer Zeit ein [13]). Chinon färbt die Haut braun. Darreichung selbst größerer Gaben (1,0 g) verursachen beim Hunde keine toxische Wirkung [14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Prismen aus Wasser. Schmelzp. 115,7°. Sublimiert in goldgelben Nadeln. Verhalten bei der Sublimation [15]). Spez. Gewicht 1,307. Molekulare Verbrennungswärme 658,4 Cal. [16]). Brechungsvermögen [17]). Absorptionsspektrum [18]); Dissoziationskonstante [19]). Dissoziation [20]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Ligroin und Wasser; schwer löslich in kaltem Wasser. In kalter konz. Salpetersäure unverändert löslich, in der Wärme entsteht Oxalsäure und Kohlensäure [21]). Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure [22]). Schwefelsäure (50 proz.) führt Chinon in ein braunviolettes Kondensationsprodukt über [23]). Verdünnte Salzsäure wirkt nicht auf Chinon ein, konz. HCl dagegen

---

[1]) Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3964 [1905].

[2]) Etard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **22**, 270 [1881].

[3]) Loring, Jackson u. Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1458 [1898]; Amer. Chem. Journ. **26**, 20 [1901].

[4]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1870 [1897].

[5]) Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1468 [1886]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 127 [1882]. — Seyd, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 687 [1883].

[6]) Schniter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2283 [1887].

[7]) Clark, Amer. Chem. Journ. **14**, 555 [1892].

[8]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 172 654; Chem. Centralbl. **1906**, II, 724.

[9]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1615 [1877].

[10]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. Parasitenkde. [2] **6**, 2 [1900].

[11]) Schulz, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

[12]) Cohn, Inaug.-Diss. Königsberg 1893.

[13]) Furuta, Bulletin of Coll. of Agric., Tokyo **4**, 407 [1902].

[14]) Wöhler u. Frerichs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 343 [1848].

[15]) Kempf, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 236 [1908].

[16]) Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **21**, 475 [1900]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 872 [1897].

[17]) Nasini u. Anderlini, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 160 [1894].

[18]) Baly u. Stewart, Proc. Chem. Soc. **22**, 85 [1906]; Journ. Chem. Soc. **89**, 502, 618 [1906]. — Hartley u. Leonard, Proc. Chem. Soc. **24**, 284 [1908]; Journ. Chem. Soc. **95**, 34 [1909].

[19]) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **66**, 71 [1909].

[20]) Torrey u. Hardenberg, Amer. Chem. Journ. **33**, 167 [1905].

[21]) Sertini, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 322 [1902]. — Schoonbrodt, Bulletin de la Soc. chim. **3**, 107 [1863].

[22]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3246 [1900].

[23]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 967 [1885].

gibt Chlorhydrochinon. Verbindet sich mit C_4OH [1]). Bromwasserstoff liefert Dibromhydrochinon [2]); Jodwasserstoff reduziert zu Hydrochinon. Freies Chlor bildet hauptsächlich Trichlorchinon; HCl und $KClO_3$ Chloranil. Einwirkung von PCl_3 und $POCl_3$ [3]). Chinon nimmt 2 und 4 Atome Brom auf. Alkalische Chinonlösung absorbiert begierig an der Luft Sauerstoff unter Bildung von Tannomelansäure. Oxydation mit Silberoxyd führt hauptsächlich zur Maleinsäure [4]). Chinon oxydiert am Licht viele Körper, indem es selbst in Hydrochinon oder Chinhydron übergeht, z. B. Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Ameisensäure, Glycerin, Glykose usw. [5]). In alkoholischer oder ätherischer Lösung wird Chinon nach längerer Zeit durch das Sonnenlicht in Hydrochinon übergeführt [6]). Einwirkung von Licht [7]). Reduktion mit Zinnchlorür zu Hydrochinon [8]); Hydrierung mit Wasserstoff und Katalysatoren [9]). Chinon verbindet sich relativ leicht mit vielen Verbindungen. Reagiert mit Wasserstoffsupersulfid [10]), mit NH_3 [11]) und Harnstoff [12]), Hydroxylamin [13]), mit primären Alkoholen in Gegenwart von $ZnCl_2$ [14]), mit Acetaldehyd im Sonnenlicht zu Acetohydrochinon [15]), mit Diphenylcarbinol [16]). Verbindet sich mit Phenolen [17]). Bildet mit Pikrinsäure ein Pikrat [18]). Essigsäureanhydrid wirkt auf Chinon ein [19]). Nascierende Blausäure bildet Hydrochinon und Dicyanhydrochinon [20]). Gelbes Schwefelammon führt in Hydrochinon über [21]). Kann zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen benutzt werden [22]). Zusatz von Chinon zu Gelatine macht diese unlöslich [23]). Über die Konstitution des Chinons [24]).

Chinondichlorid $C_6H_4O_2Cl_2$. Aus Chinon in $CHCl_3$ durch Einleiten von Chlor bei starker Kühlung [25]); aus Hydrochinon in absolut ätherischer Lösung durch SO_2Cl_2 [26]). Tafeln aus Eisessig. Schmelzp. 146°. Löslich in $CHCl_3$, schwer in Äther.

Chinontetrachlorid $C_6H_4O_2Cl_4$. Entsteht aus dem Dichlorid oder aus Hydrochinon und SO_2Cl_2 [26]) [27]). Nadeln, die bei 226° unter Zersetzung schmelzen.

Chinondibromid $C_6H_4O_2Br_2$. Aus Chinon und Brom in $CHCl_3$-Lösung [28]). Gelbe Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 86—87°. Leicht löslich in Solvenzien.

Chinontetrabromid $C_6H_4O_2Br_4$ (Nef) [28]). Krystalle. Schmelzp. 170—175° unter Zersetzung.

[1]) Hofmann, Metzler u. Lecher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 178 [1910].
[2]) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 99 [1881].
[3]) Scheid, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 198 [1883].
[4]) Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3715 [1906]; Chem.-Ztg. **30**, 1250 [1906].
[5]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, I, 93 [1900]. — Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **21**, 552 [1900].
[6]) Ciamician, Gazzetta chimica ital. **16**, 111 [1886].
[7]) Kremers u. Wakeman, Pharmaceutical Review **26**, 329 [1909].
[8]) Apitzsch u. Metzger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1677 [1904].
[9]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 457 [1908].
[10]) Brunner u. Vuilleumier, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **46**, 436 [1908].
[11]) Korczynski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1909**, 610. — Vgl. Zincke u. Hebebrandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1556 [1883].
[12]) Grimaldi, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 79 [1895].
[13]) Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **21**, 531 [1900].
[14]) Knoevenagel u. Bückel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3993 [1901].
[15]) Klinger u. Kolvenbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1214 [1898].
[16]) Möhlau u. Klopfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2147 [1899].
[17]) Blumenfeld u. Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2568 [1897]. — Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1149 [1909]. — Vgl. Siegmund, Monatshefte f. Chemie **29**, 1087 [1908].
[18]) Bruni u. Tornani, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, 154 [1905].
[19]) Buchka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1327 [1881]. — Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 129 [1881]. — Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1247 [1898].
[20]) Thiele u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 675 [1900]. — Bayer & Co., D. R. P. 117 005; Chem. Centralbl. **1901**, I, 236.
[21]) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2470 [1887].
[22]) Vidal, D. R. P. 84 632; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1048.
[23]) Lumière u. Seyewitz, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 428 [1907].
[24]) Hartley, Proc. Chem. Soc. **20**, 160 [1904]; **24**, 285 [1908]; Journ. Chem. Soc. **95**, 52 [1909].
[25]) Clark, Amer. Chem. Journ. **14**, 556 [1892].
[26]) Peratoner u. Genco, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 384 [1894].
[27]) Clark, Amer. Chem. Journ. **14**, 357 [1892].
[28]) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 111 [1881]. — Nef, Journ. f. prakt. Chemie [2] **42**, 182 [1890].

Chinonamid $3\,C_6H_4O_2NH_3$. Durch Einwirkung von NH_3 auf Chinon entstehen neben Hydrochinon und Chinhydron verschiedene Verbindungen[1] [2].

Chinonmonoxim ist als Nitrosophenol aufzufassen.

Chinondioxim $C_6H_4(NOH)_2$. Entsteht aus salzsaurem Hydroxylamin und Chinon, Hydrochinon, p-Nitrosophenol[3], p-Nitrosanilin[4], Benzyl-p-Nitrosanilin[5]. Gelbe Nadeln, die sich bei etwa 240 zersetzen. Durch N_2O_4 in ätherischer Lösung wird p-Dinitrobenzol gebildet[6].

Chinonmonosemicarbazon $C_6H_4O(N{-}NH{-}CO{-}NH_2)$. Bildet sich neben dem Disemicarbazon aus den Komponenten[7]. Schmelzp. 172°. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol und Alkalien. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Phenol. Konstitution[8].

Chinondisemicarbazon $C_6H_4(N{-}NH{-}CO{-}NH_2)_2$[7]. Rotes Krystallpulver vom Schmelzp. 243°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Wasser; löslich in Alkalien.

Monochlorchinon $C_6H_3O_2Cl$. Wird dargestellt durch Oxydation von Chlorhydrochinon[9], oder o-Chlor-p-amidophenol[10] mit Bichromat und Schwefelsäure. Bildet sich bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit einem Gemenge von MnO_2, NaCl und Schwefelsäure[11]. Gelbrote Krystalle vom Schmelzp. 57° [12]. Flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Wasser. Wird von SO_2 leicht reduziert. Verbindet sich mit m-Nitranilin, dagegen nicht mit o- und p-Nitranilin[13].

2, 5-Dichlorchinon $C_6H_2O_2Cl_2$. Aus Benzol und ClO_2[14]. Bei der Oxydation von Dichlorhydrochinon[15], von 2, 5-Dichlor-p-phenylendiamin[16]. Dargestellt aus Chinon mit HCl und $K_2Cr_2O_7$[17]. Dunkelgelbe Tafeln. Schmelzp. 161°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser.

2, 6-Dichlorchinon $C_6H_2O_2Cl_2$. Dargestellt durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von 2, 4, 6-Trichlorphenol[18]; aus Trichlorphenol[19]; aus 2, 6-Dichlor-p-amido-[10] oder p-nitrophenol[20]. Strohgelbe, leicht sublimierbare Prismen. Schmelzp. 120°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in kochendem Alkohol und in $CHCl_3$.

Tetrachlorchinon, Chloranil $C_6O_2Cl_4$. Dargestellt aus p-Phenylendiamin mit Salzsäure und $KClO_3$ (besser ist noch $NaClO_3$)[21]; aus Phenol[22], Chinasäure[23], Tyrosin[24]. Goldgelbe Blättchen, die unzersetzt sublimieren. Schmelzp. 290° im geschmolzenen Rohr. Unlös-

[1]) Woskresensky, Berzelius' Jahresber. **26**, 801 [1847]. — Knapp u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 178 [1881].

[2]) Korczynsky, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1909**, 610. — Vgl. Zincke u. Hebebrandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1556 [1883].

[3]) Nietzki u. Kehrmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 614 [1887]. — Nietzki u. Guitermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 429 [1888]. — Lobry, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 109 [1894].

[4]) Fischer u. Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 685 [1888].

[5]) Böddinghaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 304 [1891].

[6]) Oliveri-Tortorici, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 532 [1900].

[7]) Thiele u. Barlow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 329 [1898].

[8]) Borsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **334**, 143 [1904].

[9]) Levy u. Schulz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 145 [1881].

[10]) Kollrepp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 14 [1886].

[11]) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 302 [1849].

[12]) Grünling, Jahresber. d. Chemie **1883**, 1004.

[13]) Niemeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **228**, 322 [1885].

[14]) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 316 [1867].

[15]) Levy u. Schulz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 150 [1881].

[16]) Möhlau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2010 [1886].

[17]) Hantzsch u. Schniter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2279 [1887]. — Ling, Journ. Chem. Soc. **61**, 558 [1892].

[18]) Weselesky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 646 [1870].

[19]) Kehrmann u. Tiesler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 481 [1889]. — Faust, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 153 [1869].

[20]) Armstrong, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 521.

[21]) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 23 [1891].

[22]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 57 [1844].

[23]) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 326 [1849].

[24]) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 99 [1860].

lich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Toluol. Oxydationsmittel und konz. H_2SO_4 greifen Chloranil nicht an. Es wirkt als Oxydationsmittel[1]).

Bromchinon $C_6H_3O_2Br$. Entsteht bei der Oxydation von Bromhydrochinon mit Eisenchlorid[2]). Tafeln vom Schmelzp. 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; schwerer in Ligroin und Wasser. In Alkalien mit grüner Farbe löslich; es tritt sehr schnell Zersetzung ein. Geht nach einiger Zeit in eine dunkle, klebrige Masse über. Die Haut wird rotbraun gefärbt.

2, 6-Dijodchinon $C_6H_2O_2J_2$. 2, 6-Dijod-p-phenylendiamin wird mit Chromsäure in der Kälte oxydiert[3]); aus 2, 6-Dijod-p-amidophenol[4]) oder aus 2, 6-Dijod-p-phenolsulfosäure[5]). Glänzende, goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 177—179°.

2, 5-Dianilinchinon, Chinonanilid $C_6H_2O_2(NH \cdot C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen von Chinon, Anilin und Alkohol[6]); aus Dioxychinon mit Anilin[7]); aus Azophenon[8]). Rotbraune, metallglänzende Schuppen. Unschmelzbar. Löslich mit fuchsinroter Farbe in Vitriolöl.

Azophenin $(C_6H_5NH)^1_2{}^4C_6H_2(NC_6H_5)^2_2{}^5$. Aus Nitrosophenol mit Anilinacetat bei 100° [9]); oder mit salzsaurem Anilin[10]). Granatrote Blättchen. Schmelzp. 236—237°. Löslich in $CHCl_3$; unlöslich in Alkohol, Äther und Alkalien. In konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe löslich, bei 300° Umschlag in Himmelblau.

Phenchinon $C_6H_4O_2 \cdot 2\,C_6H_5OH$. Durch Lösen von Chinon und Phenol in siedendem Petroläther[11]). Rote Nadeln mit grünem Reflex. Sehr flüchtige Verbindung. Schmelzp. 71°. Löslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Wasser. KOH ruft Blaufärbung hervor. Schweflige Säure reduziert zu Hydrochinon; Chromsäure verändert Phenochinon in der Kälte nicht.

Chinhydron, grünes Hydrochinon $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Molekularverbindung von Chinon und Hydrochinon[12]). Durch partielle Reduktion von Chinon oder durch Oxydation von Hydrochinon ($FeCl_3$ ist am geeignetsten); durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon[13]). Grüne Prismen mit Metallschimmer. Schmelzp. 171°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser. Unlöslich in Ligroin, schwer in $CHCl_3$; löslich in Alkohol, Äther und Wasser. NH_3 gibt eine grüne Lösung. Reduziert sofort ammoniakalische Silberlösung. Durch Reduktionsmittel entsteht Hydrochinon.

Chinondiimid $C_6H_4(NH)_2$. Entsteht aus p-Phenylendiamin durch Behandeln mit Bleisuperoxyd. Hellgefärbte Verbindung[14]). Ziemlich zersetzlich. Wirkt lokal heftig reizend auf die Schleimhäute; verursacht Speichelfluß, Ödem des Halses, Anschwellen der Zunge, Exophthalmus. Nach Verabreichung geringer Dosen gehen Kaninchen infolge der Ätz- und Reizwirkung auf die Magen- und Darmschleimhaut ein[15]).

Thymochinon.

Mol-Gewicht 164,10.

Zusammensetzung: 73,13% C, 7,37% H, 19,50% O.

$C_{10}H_{12}O_2$.

[1]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 11 412; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 64.

[2]) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 106 [1881].

[3]) Willgerodt u. Arnold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3351 [1901].

[4]) Seifert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 438 [1883].

[5]) Kehrmann u. Messinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2377 [1893]. — Kehrmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 336 [1888].

[6]) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 415. — Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 851 [1872].

[7]) Nietzki u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1655 [1889].

[8]) Fischer u. Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2618 [1888].

[9]) Kimich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1028 [1875].

[10]) Witt u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **43**, 115 [1883].

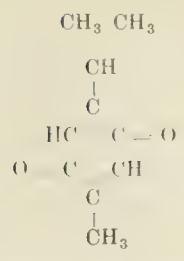
[11]) Nietzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 134 [1882]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 251 [1880].

[12]) Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **24**, 546 [1900].

[13]) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 153 [1844]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 248 [1880]. — Nietzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 130 [1882]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1615 [1877]. — Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1500 [1879].

[14]) Kehrmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2962 [1905].

[15]) Erdmann u. Vahlen, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **53**, 401 [1905].



Vorkommen: Thymochinon findet sich im ätherischen Öle von Monarda fistulosa[1]); im ätherischen Öl des Holzes von Thuja articulata Vahl (Callitris quadrivalis)[2]).

Bildung: Entsteht durch Behandeln von Aminothymol mit Bromwasser[3]); durch Oxydation von Thymol mit Braunstein und Schwefelsäure[4]); durch Einwirkung von Chinon auf Thymohydrochinon[5]); durch Oxydation von Cymophenol $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)(C_3H_7)$[6]) und Dithymoläthan $CH_3CH(C_{10}H_{12} \cdot OH)_2$[7]) mit MnO_2 und Schwefelsäure. Bildet sich wahrscheinlich durch Oxydasen aus Hydrothymochinon[8]).

Darstellung: Wird dargestellt durch Destillation von Aminothymol mit Eisenchloridlösung[9]); durch Erwärmen von Indothymol mit Schwefelsäure[10]); durch Oxydation von Carvacrol mit Chromsäuregemisch[11]); aus Nitrosothymol[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, prismatische Tafeln vom Schmelzp. 45,5 ; 48 [13]). Siedep. 232 . Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1274,6 Cal.[14]). Absorptionsspektrum[15]). Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Unzersetzt löslich in kalter konz. Salpetersäure und Schwefelsäure. Chlor wirkt nicht addierend, sondern substituierend[16]). Wird durch SO_2 zu Thymohydrochinon reduziert. Durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Ni wird bei 190 200 Thymohydrochinon und p-Xylylhydrochinon gebildet[17]). Thymochinon wird leicht polymerisiert, besonders durch Einwirkung von Licht[18]) unter Bildung von Polythymochinon. Alkohol wird von Thymochinon bei Belichtung oxydiert[19]). Die Erkennung von Thymochinon erfolgt am besten durch Überführung in Thymochinhydron[20]).

Bithymochinon $[C_3H_7 \cdot C_6H_2O_2(CH_3)]_2$. Bildet sich durch Belichtung von Thymochinon[20]) [21]). Seidenglänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 200 –201 . Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in abs. Äther. Wird von heißer, rauchender Salpetersäure gelöst, aber nicht verändert. Schweflige Säure wirkt nicht reduzierend. Mit

[1]) Brandel u. Krämers, Justs botan. Jahresber. **1901**, II, 16; Pharmac. Review **19**, 200, 244 [1901]. — Rabak, Pharmaceutical Review **19**, 200, 244 [1901]. — Suzuki, Midland Druggist and Pharmac. Review **44**, 342 [1910].

[2]) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 994 [1902]. — Grimal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 927 [1904].

[3]) Andresen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 172 [1881].

[4]) Lallemand, Jahresber. d. Chemie **1854**, 592.

[5]) Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **21**, 553 [1900]. — Biltris, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. [3] **35**, 44 [1898].

[6]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 410 [1877].

[7]) Steiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 289 [1878].

[8]) Rabak, Pharmaceutical Review **19**, 200 [1901].

[9]) Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 297 [1877].

[10]) Bayrac, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 99 [1892].

[11]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 32 [1892].

[12]) Liebermann u. Ilinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3194 [1885].

[13]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 511 [1908]. — Brandel u. Krämers, Pharmac. Archives **4**, 107 [1901].

[14]) Valeur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 872 [1897].

[15]) Baly u. Stewart, Journ. Chem. Soc. **89**, 502 [1906].

[16]) Oliveri-Tortorici, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 582 [1897].

[17]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 457 [1908].

[18]) Kremers u. Wakeman, Pharmaceutical Review **26**, 329, 364 [1909].

[19]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, I, 96 [1900].

[20]) Liebermann u. Ilinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3196 [1885].

[21]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2177 [1877].

Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sublimiert teilweise unzersetzt. Bei der Destillation entsteht zum größten Teil Thymochinon. Konstitution[1]).

Thymochinonoxim $C_3H_7 \cdot C_6H_2(CH_3)O(NOH)$. Schmelzp. 160—161°[2]).

Thymochinondioxim $C_3H_7 \cdot C_6H_2(CH_3)(NOH)_2$. Aus Nitrosocarvacrol und Hydroxylamin in der Wärme[3]). Zersetzt sich bei 235°.

3-Chlorthymochinon $C_3H_7 \cdot C_6HCl \cdot (CH_3)O_2$. Bildet sich aus Dichlorcarvacrol durch Oxydation mit Bichromat und Eisessig[4]). Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 41—42°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

6-Chlorthymochinon $C_3H_7 \cdot C_6HCl \cdot (CH_3)O_2$. Entsteht durch Oxydation von 6-Chlorthymol mit CrO_3 und Eisessig[5]). Gelbe Krystalle aus Ligroin[6]). Schmelzp. 39—40°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; schwer löslich in Wasser.

Bromthymochinon $C_3H_7 \cdot C_6HBr(CH_3)O_2$. Bildet sich durch Oxydation von Dibromthymol oder 6-Brom-2-aminothymol mit Chromsäure[7]). Orangegelbe Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 46—47°[8]); 48°[9]).

3-Jodthymochinon $C_3H_7 \cdot C_6HJ(CH_3)O_2$. Durch Oxydation von 3-jodcarvacrol-5-sulfonsaurem Kalium mit Chromsäurelösung[10]). Granatrote Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 65—66°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig.

6-Jodthymochinon $C_3H_7 \cdot C_6HJ \cdot (CH_3)O_2$. Aus 2-jodthymol-6-sulfonsaurem Kalium durch Oxydation mit Chromsäurelösung[11]). Granatrote Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 61—62°[8]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

6-Oxythymochinon $C_3H_7 \cdot C_6H(OH)(CH_3)O_2$. Durch Umsetzung von 6-Bromthymochinon mit Kalilauge[12]). Aus Methylaminothymochinon mit Alkohol und Salzsäure[13]); durch Destillation von salzsaurem Diaminocymophenol oder Diaminothymol mit $FeCl_3$-Lösung[14]); aus Phellandrennitrit mit mäßig konz. Schwefelsäure[15]). Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°; 170°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. In konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit purpurroter Farbe löslich. Wird von SO_2 reduziert und läßt sich dann wieder mit $FeCl_3$ zu Oxythymochinon oxydieren. Acetylchlorid wirkt nicht ein.

Tectochinon.

Mol.-Gewicht 264,13.

Zusammensetzung: 81,78% C, 6,11% H, 12,11% O.

$$C_{18}H_{16}O_2.$$

Vorkommen: Tectochinon findet sich im Teakholz (Tectona grandis), und zwar sowohl im Holz selbst als auch in dem Teer, das durch trockne Destillation des Holzes gewonnen wird[16]).

Darstellung: Das Holz wird mit Chloroform ausgezogen; von beigemengten Kohlenwasserstoffen wird das Tectochinon durch Kochen mit 50proz. Alkohol befreit[17]).

[1]) Lagodzinski u. Matusen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 959 [1894].
[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 511 [1908]. — Brandel u, Krämers, Pharmac. Archives **4**, 107 [1901].
[3]) Oliveri u. Tortorici, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 534 [1900].
[4]) Kehrmann u. Krüger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 90 [1900]. — Vgl. Lustig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 12 [1886].
[5]) Kehrmann u. Krüger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 99 [1900].
[6]) Stroesco, Zeitschr. f. Krystallographie **30**, 75 [1900].
[7]) Kehrmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3264 [1889].
[8]) Kehrmann u. Krüger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 100 [1900].
[9]) Mazzara u. Discalzo, Gazzetta chimica ital. **16**, 197 [1896].
[10]) Kehrmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 188 [1889].
[11]) Kehrmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 394 [1889].
[12]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 57 [1871].
[13]) Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 97 [1881].
[14]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 399 [1877].
[15]) Wallach u. Beschke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **336**, 9 [1904].
[16]) Romanis, Journ. Chem. Soc. **51**, 868 [1887].
[17]) Romanis, Chem. News **58**, 290 [1888].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es bildet Krystalle vom Schmelzp. 171°, die dem Schwefel ähnlich sind. Leicht sublimierbar. In kalter Schwefelsäure und HNO_3 unverändert löslich, wird durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Mit abs. Alkohol und Kali erhitzt löst es sich in tief karmoisinroter Farbe, die beim Versetzen mit Wasser in Grün und Gelb umschlägt, wobei das Chinon wieder ausfällt. Durch schmelzendes Kali wird Tectochinon nicht angegriffen. Durch Reduktionsmittel entsteht ein Harz; mit Natronkalk und Zink wird ein bei 194° schmelzender Kohlenwasserstoff gebildet.

Dibromtectochinon.[1]) Orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 165°.

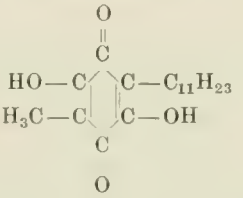
Dinitrotectochinon.[1]) Gelbes Pulver; durch Reduktionsmittel entsteht eine karmoisinrote Substanz.

Embeliasäure.

Mol.-Gewicht 308,28.

Zusammensetzung: 70,07% C, 9,17% H, 20,76% O.

$C_{18}H_{28}O_4$.



Vorkommen: Findet sich in den Früchten von Ribes Embelia[2]).

Darstellung: Der ätherische Auszug der feingepulverten Beeren wird verdunstet und der Rückstand, bräunliche Blättchen, aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5%.

Physiologische Eigenschaften: Nach Einnahme von embeliasaurem Ammonium färbt sich der Harn rot; Säuren und Alkalien geben Farbenreaktionen (gelb); $FeCl_3$ färbt braun. Aus dem angesäuerten Harn läßt sich durch Äther die färbende Substanz ausschütteln. Die Embeliasäure besitzt abführende Wirkung, die wahrscheinlich auf dem Diketoncharakter beruht[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Orangegelbe Blättchen vom Schmelzp. 142°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser; in den meisten Solvenzien in der Hitze leicht löslich, ausgenommen Ligroin. Mit rötlichvioletter Farbe in Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Ist ein schwacher Beizenfarbstoff. Wird von $KMnO_4$ zu Laurinsäure und Ameisensäure neben anderen Verbindungen oxydiert. Verbindet sich mit primären Aminen. Bildet Salze: $C_{18}H_{26}O_4Ag_2$. Das Ammonsalz verliert bei Wasserbadtemperatur das NH_3. Nickelacetat gibt eine blaue Färbung und Fällung einer Embeliasäurelösung[4]). Kondensation mit Thymol[5]).

Dibenzoylembeliasäure $C_{18}H_{26}O_2(OCOC_6H_5)_2$. Aus der Säure und Benzoylchlorid. Prismen vom Schmelzp. 97—98°.

Methylaminembeliasäure $C_{19}H_{31}O_3N$. Rote Blättchen vom Schmelzp. 166,5°.

Anilinembeliasäure $C_{24}H_{33}O_3N$. Violette Nadeln vom Schmelzp. 185°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Benzol und Äther. In wässerigen Alkalien unlöslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Zerfall in die Komponenten ein.

o-Toluidinembeliasäure $C_{25}H_{35}O_3N$. Schwarzblaue Nadeln vom Schmelzp. 130°. Löslich in Alkohol.

Hydroembeliasäure $C_{18}H_{30}O_4$. Aus Embeliasäure, HCl und Zinkstaub in alkoholischer Lösung. Prismen vom Schmelzp. 116—117° (aus Benzol). Färbt sich an der Luft rötlich. Alkali bildet Embeliasäure zurück.

[1]) Romanis, Chem. News **58**, 290 [1888].

[2]) Heffter u. Feuerstein, Archiv d. Pharmazie **238**, 15 [1900]. — Warden, Pharmaceutical Journ. **18**, 601 [1888]; **19**, 305 [1888].

[3]) Brissemoret, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 48 [1903].

[4]) Brissemoret u. Combes, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 53 [1907].

[5]) Krewel & Co., D. R. P. Nr. 194810; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1345.

Säuren der aliphatischen Reihe.

1. Gesättigte Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Von

Ernst Schmitz-Frankfurt.

Ameisensäure, Methansäure.

Mol.-Gewicht 46,02.

Zusammensetzung: 26,07% C, 4,38% H, 69,55% O.

$CH_2O_2 = HCOOH$.

Vorkommen: Ameisensäure ist als Bestandteil des Protoplasmas durch das ganze Pflanzenreich verbreitet[1]). Insbesondere findet sie sich im Gras und in Baumblättern[2]), in Brennnesseln[3]), in einer Reihe von Früchten, z. B. von Sapindus Saponaria, Tamarindus indica Ceratonia siliqua, unreifen Wacholderbeeren und Trauben, Gingko biloba, Arctostaphylos Uva ursi, in Tannennadeln, im Milchsafte von Bassia latifolia, im Safte von Sorghum saccharatum, im Mutterkorn. In allen diesen Fällen besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Ameisensäure erst während der Verarbeitung des Materials aus Kohlenhydraten durch Säurewirkung wenigstens teilweise entstanden ist[2]).

Im freien Zustande findet sich Ameisensäure in größerer Menge in dem Sekret, welches gewisse Ameisen, z. B. Formica rufa, in einer am After befindlichen Giftdrüse bilden[4]). — In den Prozessionsraupen[5]). 33–40% Ameisensäure sind im Sekret der Larven des Gabelschwanzes (Cerura Schr. s. Harpyia Ochs). enthalten, das bei Berührung aus einer Querspalte des ersten Ringes unter dem Kopf hervorgespritzt wird[6]). Im rohen Honig, in den sie wohl durch den Bienenstachel gerät[7]). In Ameisenpuppen[8]). In den Muskeln, der Milz, der Thymus des Menschen. Im Pferdeharn[9]) und Kuhharn[10]). Im normalen menschlichen Harn[11]). In größeren Mengen im Kaninchenharn nach Eingabe von 5 g Amygdalin per os[12]). Im Harn nach Lecithinfütterung als Abbauprodukt des Cholins[13]).

Ameisensäure wurde im Wasser der Weilbacher Mineralquellen gefunden[14]), ebenso in Eruptivgasen[15]) und in der Luft[16]). Endlich ist sie im rohen Eisessig vorhanden[17]).

[1]) Bergmann, Jahresber. d. Chemie **1883**, 1392.
[2]) Lieben, Ber. d. K. Akad. z. Wien, math.-naturwissenschaftl. Klasse **107**, 390 [1898].
[3]) v. Gorup-Besanez, Journ. f. prakt. Chemie [1] **48**, 191 [1849].
[4]) v. Fürth, Vergleich. chem. Physiol. d. niederen Tiere, Jena 1893, 342.
[5]) Will, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 546.
[6]) Poulton, Transactions of the Entomolygical Society, London 1886.
[7]) Vogel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2271 [1882]. — v. Planta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 234 [1886]. — Merl, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 385 [1908].
[8]) Kobert u. Fischer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 116 [1903].
[9]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 378 [1882/83].
[10]) Bugilinsky, Hoppe-Seylers Med.-chem. Unters., Heft 2, 240 [1866].
[11]) v. Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 550 [1886].
[12]) Ranke, Journ. f. prakt. Chemie [1] **56**, 1 [1852].
[13]) Franchini, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1785.
[14]) Fresenius, Jahresber. d. Chemie **1856**, 770.
[15]) Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1382 [1906].
[16]) Henriet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1465 [1903].
[17]) Ost u. Klein, Chem. Ztg. **32**, 815 [1908].

Bildung: Ameisensäure entsteht aus Kohlenhydraten beim Erhitzen mit verdünnten Säuren[1]) und bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure[2]), sowie aus Glucose oder Lävulose bei monatelangem Stehen im Dunkeln mit Normalnatronlauge[3]). Bei der Spaltung des Pseudomucins mit 33proz. Schwefelsäure[4]). Aus Chitin und aus Kohlenhydraten durch Lösen in Schwefelsäurehydrat und Eintröpfeln in siedendes Wasser unter zeitweiligem Ersatz des Verdampfenden[5]). Beim Faulen der Glutaminsäure[6]) in Mengen bis zu 36% der Theorie[7]). Bei der Oxydation von Camphoglucuronsäure mit Chromsäure oder Salpetersäure[8]). Bei der alkoholischen Gärung in Gegenwart von Ammoniak- oder Amidstickstoff[9]). Bei der Kalischmelze der Harnfarbstoffe[10]), der Huminsubstanzen und des Lignins[11]). Bei der alkoholischen Gärung, besonders reichlich in Gegenwart von Harnstoff, Acetamid, Ammoniumcarbonat, bernsteinsaurem oder asparaginsaurem Ammoniak[9]). Erreger der Ameisensäuregärung ist das von Omeliansky aus Pferdemist rein kultivierte Bacterium formicicum[12]). Aus Cellulose beim Überhitzen mit Wasser oder Schmelzen mit Alkali[13]). Beim Ranzigwerden der Fette und der Ölsäure[14]). Aus milchsaurem Kalk beim Schmelzen mit Alkali oder Magnesia[15]). Bei der Jodierung von Eiweißkörpern[16]). Bei der Spaltung der Hefenucleinsäure durch Bact coli[17]).

Bei der Oxydation des Methylalkohols[18]). Beim Zerlegen der Blausäure durch Salzsäure oder Alkali[19]). Durch Reduktion von feuchter Kohlensäure durch Kalium[20]), Ammoniumcarbonat durch Natriumamalgam[21]), von Zinkcarbonat mit Kalilauge[22]) oder durch den elektrischen Strom[23]). Beim Erhitzen von Oxalsäure für sich oder besser mit Glycerin[24]). Aus Kaliumhydrür und Kohlensäure[25]). Feuchtes Ätzkali absorbiert bei 100° Kohlenoxyd unter Bildung von ameisensaurem Kali[26]). Ebenso verbindet sich Kohlenoxyd mit Ammoniak, beim Durchleiten durch mit porösen Körpern gefüllte, auf 80—150° erhitzte Röhren zu Ammoniumformiat. Freie Ameisensäure entsteht unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung aus Kohlenoxyd und Wasser oder aus Kohlensäure und Wasserstoff[27]). Aus Chloral und Natronlauge bildet sich neben Chloroform ameisensaures Natrium[28]). Kaliumformiat wird durch Spalten des Chloroforms mit alkoholischem Kali erhalten[29]).

[1]) Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2571 [1886].
[2]) Doebereiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 144 [1832].
[3]) Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1009 [1908].
[4]) Otori, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 456 [1904].
[5]) Sundvik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 288 [1881].
[6]) Ackermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 489 [1909].
[7]) Brasch u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 303 [1908].
[8]) Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 443 [1879].
[9]) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1015 [1903].
[10]) Udransky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 54 [1888].
[11]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 89, 97, 101 [1889]. — Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 28, 222 [1890].
[12]) Omeliansky, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **11**, 177 [1903].
[13]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 54 [1888].
[14]) Skala, Chem. Centralbl. **1898**, I, 439.
[15]) Raper, Journ. of Physiol. **32**, 216 [1905].
[16]) Schmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **36**, 369 [1902].
[17]) Schittenhelm u. Schröter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 287 [1904].
[18]) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 7 [1836]. — Dumas u. Stas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 137 [1841].
[19]) Pélouze, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **2**, 84 [1832]. — Geiger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **1**, 54 [1832].
[20]) Kolbe u. Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 251 [1861].
[21]) Maly, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 119 [1865].
[22]) Maly, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 120 [1865].
[23]) Royer, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 318. — Coehn u. Jahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2836 [1904]. — Ehrenfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 4138 [1905].
[24]) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 139 [1856].
[25]) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 261 [1902].
[26]) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 125 [1856].
[27]) Losanitsch u. Jovitschitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 136 [1897].
[28]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **1**, 198 [1832].
[29]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 188 [1861].

Darstellung: Bis vor kurzem war die gebräuchlichste Darstellungsmethode der Ameisensäure die aus Oxalsäure und Glycerin durch Erhitzen auf 100°. Neuerdings wird fast alle Ameisensäure aus Kohlenoxyd durch Vereinigung mit Alkalien gewonnen.

Übersicht über die technischen Darstellungsverfahren der Ameisensäure[1]). Zur Darstellung 100proz. Ameisensäure versetzt man 100 T. reiner käuflicher Säure mit dem gleichen Gewicht eines ameisensauren Salzes und gibt unter Kühlung 70 T. reine 100proz. Schwefelsäure zu. Man wiederholt abwechselnd diese Zusätze und destilliert schließlich die Ameisensäure ab[2]).

Nachweis und Bestimmung: Ameisensäure wird durch metallisches Magnesium schon in kalter verdünnter Lösung zu Formaldehyd reduziert[3]). Neben andern organischen Säuren gibt sie sich durch die rasche Schwärzung ihres Silbersalzes zu erkennen. Um neben Essigsäure Ameisensäure nachzuweisen, versetzt man das Wasserdampfdestillat der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Eisenchlorid und setzt dann für jedes ccm Flüssigkeit 5 ccm 95proz. Alkohols zu. Eisenformiat wird hierbei ausgefällt, während das Acetat in Lösung bleibt. War nur Ameisensäure vorhanden, so wird die überstehende Flüssigkeit farblos[4]). In Formalin, Glycerin und Methylalkohol soll Ameisensäure durch eine mit Natriumbisulfit eintretende Gelbfärbung nachweisbar sein[5]).

Die Trennung der Ameisensäure von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure beruht auf der Unlöslichkeit des ameisensauren Zinks in abs. Alkohol[6]).

Zur gravimetrischen Bestimmung der Ameisensäure neutralisiert man das Wasserdampfdestillat der zu untersuchenden Flüssigkeit und erwärmt 6 Stunden lang im Wasserbade mit der nötigen Menge einer Lösung, die im Liter 50 g Quecksilberchlorid und 27,5 g Natriumacetat enthält. Das gebildete Quecksilberchlorür wird auf einem gewogenen Filter gesammelt. 1 g Quecksilberchlorür entspricht 0,0976 g Ameisensäure[7]).

Volumetrisch kann man die Ameisensäure durch Titration mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur bestimmen[8]). Titration der Ameisensäure mit Bromlauge[9]). Bestimmung der Ameisensäure in Nahrungs- und Genußmitteln[10]). Bestimmung neben Formaldehyd[11]).

Physiologische Eigenschaften: Ameisensäure scheint ein regelmäßiges Stoffwechselprodukt des pflanzlichen Protoplasmas zu sein[12]). In verdünnter (0,04—0,07proz.) Lösung wird sie von Hefepilzen und Tyrothrix tenuis ausgenutzt[13]). Natriumformiat soll von einer Reihe von Bakterien, wie Bact. coli commune, Bact. enteritidis Gärtner, Pneumobacillus Friedländer, zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden[14]). Vergärung durch Proteus vulgaris[15]), Bacillus prodigiosus[16]), Bacillus Plymouthiensis[17]).

Das Verhalten gegen Natriumformiat ist zur Differentialdiagnose der Mikroben herangezogen worden[18]).

[1]) Robine u. Lenglen, Revue générale de Chem. pure et Appliquée **8**, 185 [1905].
[2]) Hamel, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1701.
[3]) Fenton u. Sisson, Proceedings of Cambridge Phys. Soc. **14**, 385 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1379.
[4]) Smith, Journ. of Amer. Chem. Soc. **29**, 1236 [1907].
[5]) Comanducci, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1168.
[6]) Haberlandt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 217 [1899].
[7]) Portes u. Ruyssen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 250 [1878]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 1504 [1876]. — Scala, Gazzetta chimica ital. **20**, 394 [1890]. — Franzen u. Greve, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 368 [1902].
[8]) Lieben, Monatshefte f. Chemie **14**, 747 [1893]; **16**, 219 [1895].
[9]) Rupp, Archiv d. Pharmazie **243**, 71 [1905].
[10]) Schwarz u. Weber, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 194 [1909]. — Merl, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 385 [1908]. — Röhrig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 1 [1910]. — Wagner, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 427 [1903].
[11]) Auerbach u. Plüddemann, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **30**, 195 [1909].
[12]) Bergmann, Jahresber. d. Chemie **1883**, 1392.
[13]) Duclaux, Annales de l'Inst. Pasteur **6**, 593 [1892].
[14]) Pakes u. Jollyman, Proc. of Roy. Soc. **17**, 39 [1901]. — Siehe auch Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 561 [1887]. — Maassen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 340 [1896]. — Loew, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **12**, 462.
[15]) Franzen u. Braun, Biochem. Zeitschr. **8**, 92 [1908].
[16]) Franzen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 169 [1910].
[17]) Franzen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 251 [1910].
[18]) Omeliansky, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [1] **34**, 1 [1903]; [2] **14**, 673 [1905].

In größeren Mengen wirkt Ameisensäure giftig auf Hefepilze[1]). Paralysierender Einfluß auf die alkoholische Gärung[2]). Es gelingt indessen, eine Gewöhnung der Hefepilze an Ameisensäure herbeizuführen[3]). Alkali und Kalksalze der Ameisensäure wirken in 0,5 proz. Lösung schädigend auf Phanerogamen, nicht aber auf höhere Algen[4]). Wegen ihrer bakterienschädigenden Wirkung hat man versucht, die Ameisensäure als Konservierungsmittel zu verwenden. Über ihre Brauchbarkeit gehen indessen die Meinungen auseinander, indem nach Lebbin[5]) eine 0,15 proz. Lösung zur Konservierung aller Nahrungsmittel ausreicht, während nach Smith[6]) zu diesem Zwecke eine 0,3—0,5 proz. Lösung erforderlich ist. Die ameisensauren Salze besitzen keine antiseptischen Wirkungen.

Durch Dämpfe von Ameisensäure wird das Wachstum des Pilzes Rhizopus nigricans sehr ungünstig beeinflußt, der Fortpflanzungsapparat stirbt ganz ab[7]).

Im tierischen Organismus wird die Ameisensäure teils verbrannt, teils unverändert ausgeschieden. Sie steigert nach Verfütterung den Gehalt des Harns an flüchtigen Fettsäuren stärker als jede andere organische Säure[8]). Ausscheidungsverhältnisse bei Hund und Kaninchen[9]). Nach Injektion von 100 T. Formiat wurden 64 T., bei Zufuhr per os 56 T. im Harn wiedergefunden[10]). Der Abbau der Ameisensäure scheint sich hauptsächlich in der Leber zu vollziehen. Daneben wirkt die Darmflora ameisensäurezerstörend[11]). Ein Gemisch von Blut und frischen Organextrakten vermag bei Gegenwart von Sauerstoff Ameisensäure zu zerstören[10]). Das Verhalten der Ameisensäure gegen Peroxydasen ist von Battelli und Stern[12]) eingehend studiert und die Peroxydase der Leber und des Blutes am wirksamsten befunden worden. Die Wirksamkeit diastatischer Fermente hebt die Ameisensäure auf, ohne die Fermente selbst zu zerstören[11]). Eine Ausnahme bildet das Pepsin.

Die Alkalität des Blutes wird durch Injektion von freier Ameisensäure vermindert, von Formiaten vermehrt. Ameisensäure und ihre Salze verzögern oder verhindern die Gerinnung des Blutes[11]). Nach Fleig[11]) und Croner und Seligmann[13]) sollen sie die Bildung von Methämoglobin veranlassen, während Rost, Franz und Heise[14]) spektroskopisch kein Methämoglobin nachweisen konnten. Freie Ameisensäure kann bei intravenöser Injektion den Blutdruck vorübergehend steigern[10]). Über ihren Einfluß auf den Muskeltonus, Arbeitsleistung und Ermüdung sind die Meinungen geteilt[15]). Auf die Verdauung wirkt sie lediglich als Säure. Sie begünstigt die Absorption von Peptonlösungen[11]). Die Formiate sind Diuretica.

Ameisensäure wirkt ätzend auf die Haut. Man hat deshalb z. B. die Wirkung der Brennesselhaare auf die in ihnen vorhandene Ameisensäure zurückgeführt. Dieselbe scheint jedoch nicht durch Ameisensäure, sondern durch eine enzymartige Substanz bedingt zu sein[16]).

Ebenso ist nicht mit Sicherheit festgestellt, wieweit die Ameisensäure die Giftigkeit des Sekrets der Ameisen und der Bienen bedingt. Für die schweren Erscheinungen, die durch verschiedene exotische Ameisenarten verursacht werden, kann sie wohl kaum verantwortlich gemacht werden[17]).

Ameisensäure ist im Tierversuch als Blutgift erwiesen worden. Schon kleine Mengen von Ameisensäure führen bei andauernder Zufuhr Veränderungen im Blut herbei, besonders bei Hunden scheint sie zur Bildung von Methämoglobin zu führen[13]). Bei fortgesetzter Zufuhr

[1]) Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **29**, 34 [1907].
[2]) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1909]. — Lürich u. Satorri, Pharmaz. Centralhalle **49**, 934 [1908].
[3]) Jacquemin, Zeitschr. f. Spiritusind. **28**, 451 [1905].
[4]) Aso, Chem. Centralbl. **1906**, II, 532.
[5]) Lebbin, Chem.-Ztg. **30**, 1009 [1906].
[6]) Smith, Journ. of Amer. Chem. Soc. **29**, 1236 [1907].
[7]) Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 80 [1908].
[8]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 383 [1882/83].
[9]) Bonanni, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1803.
[10]) Fleig, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 386 [1907].
[11]) Fleig, Arch. intern. de Pharmaco dynamie et Thérapie **17**, 147 [1908].
[12]) Battelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **13**, 59 [1908].
[13]) Croner u. Seligmann, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten **56**, 387 [1907].
[14]) Rost, Franz u. Heise, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **32**, 223 [1909].
[15]) Fleig, Arch. internat. de Pharmacodynamie **17**, 147 [1908]. — Clément, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 785 [1904]. — Garrigue, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 837 [1904].
[16]) Haberlandt, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. z. Wien **93**, 1, 130 [1886].
[17]) Faust, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 885 [1910].

macht sie innere Schädigungen, die aber nur als reine Säurewirkung aufzufassen sind[1]). Die toxische Dosis beim Hund ist bei intravenöser Injektion 3 g pro Kilo, bei Darreichung per os 4 g pro Kilo[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Ameisensäure ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 7° erstarrt[3]) und bei 8,2° schmilzt[4]). Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedep. 101,0° bei 760 mm Druck, 0° bei 10,6 mm Druck[4]). Dampftension bei verschiedenen Temperaturen[5]). Spez. Gewicht 1,24482 bei 0°[6]). Volumen bei $t° 1 + 0{,}0_3 92965\, t + 0{,}0_6 9384\, t + 0{,}0_8 45464\, t^2$[7]). Molekulare Verbrennungswärme 61,7 Cal.[8]). Latente Schmelzwärme für 1 Grammolekül 2639 Cal.[9]). Mittlere spezifische Wärme bei $t° = 0{,}4966\, t + 0{,}000709\, t$[10]). Mischungswärme[11]). Hydratationswärme[12]). Dichte wässeriger Ameisensäurelösungen[13]). Dissoziationskonstante $2{,}14 \cdot 10^{-4}$[14]). Ameisensäure verdrängt die Essigsäure aus ihren Salzen. Absorptionsspektrum[15]). Kryoskopisches Verhalten[16]). Ebullioskopisches Verhalten[17]). Dielektrizitätskonstante 57,0 bei 21°[18]). Esterifizierungskonstante[19]). Elektrolyse der Ameisensäure und ihrer Salze[20]). Verhalten gegen ultraviolette Strahlen[21]). Spezifische Zähigkeit der Ameisensäure und ihrer wässerigen Lösungen[22]).

Die Ameisensäure erscheint ihrer Formel nach zugleich als Säure und als Oxyaldehyd. Demgemäß wirkt sie reduzierend, indem sie in Oxalsäure und weiter in Kohlensäure übergeht. So entzieht sie in der Wärme den Lösungen von Silber-, Gold- und Platinsalzen Sauerstoff unter Abscheidung der Metalle. Eine Auflösung von Quecksilberoxyd in Ameisensäure scheidet beim Erwärmen zunächst das schwerlösliche Quecksilberoxydulformiat, dann metallisches Quecksilber aus. Quecksilberchlorid wird durch ameisensaure Alkalien in der Hitze zu Quecksilberchlorür und weiter zu Quecksilber reduziert. Glykol wird durch Erhitzen mit Ameisensäure auf 220—240° in Äthylen übergeführt[23]).

$$\begin{matrix} CH_2OCHO & CH_2 \\ | & \| \\ CH_2OCHO & CH_2 \end{matrix} + CO_2 + CO + H_2O$$

Ebenso werden höhere mehrwertige Alkohole, die Ameisensäureester bilden können, verändert. Glycerin liefert Allylalkohol, Erythrit das Glykol $C_4H_6(OH)_2$[23]). Einbasische Säuren werden durch Erhitzen ihrer Kalksalze mit ameisensaurem Kalk zu den entsprechenden Aldehyden reduziert. Salpetersäure oxydiert Ameisensäure zu Oxalsäure, dann weiter zu Kohlensäure[24]). Alkoholisches Kali liefert beim mäßigen Erhitzen oxalsaures Kali neben reinem Wasserstoff[25])

[1]) Lebbin u. Kallmann, Chem.-Ztg. **30**, 1009 [1906].
[2]) Fleig, Arch. intern. de Pharmaco dynamie et Thérapie **17**, 147 [1908].
[3]) Jones u. Murray, Amer. Chem. Journ. **30**, 193 [1903].
[4]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 33 [1894].
[5]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 591 [1898].
[6]) Pettersson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 296 [1881].
[7]) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 59 [1884].
[8]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 137 [1893].
[9]) Pettersson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 298 [1881].
[10]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 324 [1886].
[11]) Bose, Physikal. Zeitschr. **6**, 546 [1905].
[12]) Lüdeking, Jahresber. d. Chemie **1886**, 217.
[13]) Richardson u. Allaire, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 150 [1897].
[14]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 174 [1889]. — Bruni, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 701 [1908].
[15]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1, 17 [1897].
[16]) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 64 [1897].
[17]) Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 129 [1907].
[18]) Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. London **61**, 367 [1897]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[19]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
[20]) Bourgoin, Annales de Chim. et de Phys. [4] **14**, 181 [1868]; **28**, 122 [1873]. — Bunge, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **12**, 415 [1881]. — Salzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 893 [1902].
[21]) Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4914 [1907]; Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 2472 [1910].
[22]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 884 [1886].
[23]) Henninger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 264 [1874].
[24]) Ballo, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 9 [1884].
[25]) Péligot, Gmelins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., **4**, 232 [1870].

$2\,HCOOK = 2\,H + \begin{matrix}COOK\\|\\COOK\end{matrix}$. Die Reduktion der Ameisensäure durch Zinkstaub liefert Wasserstoff und Kohlenoxyd[1]). Bei Einwirkung von Thionylchlorid entsteht schon in der Kälte Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff[2]). Konz. Schwefelsäure spaltet die Ameisensäure beim Erwärmen in Kohlenoxyd und Wasser. Die gleiche Spaltung tritt in geringerem Umfange beim Erhitzen von konz. Ameisensäure mit entwässerter Oxalsäure auf 105° oder mit wasserfreien Alkaliformiaten auf 150–155° auf[3]). Beim Erhitzen von Natrium- und Kaliumformiat auf 400° wird oxalsaures und kohlensaures Salz gebildet, während aus den Erdalkaliformiaten nur Carbonate entstehen[4]). Die Einwirkung von Ameisensäureestern auf Organo-Magnesiumverbindungen führt zur Bildung von Aldehyden[5]). Beim Schmelzen äthylsulfonsaurer Salze mit Formiaten entstehen arylcarbonsaure Salze[6]). In Gegenwart von Schwefelkohlenstoff nimmt die Ameisensäure bei —10° Brom auf, die entstehende Verbindung zersetzt sich jedoch gleich wieder in Kohlensäure und Bromwasserstoff[7]). Ameisensäure addiert sich in flüssigem Schwefeldioxyd an Kohlensuboxyd unter Bildung der schön krystallisierenden Verbindung $C\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} + 2\,HCOOH$[8]).

Salze: Brechungsvermögen der Salze[9]). $HCOONH_4$. Monokline Krystalle vom Schmelzp. 114—116°. Spaltet sich bei raschem Erhitzen auf 180° fast vollständig in Formamid und Wasser. Dabei treten Spuren von Blausäure auf. Krystallisiert unverändert aus heißer überschüssiger Ameisensäure aus[10]). Läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren und sublimieren. — $HCOONH_4 + HCOOH$. Beim Abkühlen der Lösung des neutralen Salzes in Ameisensäure mit Eis[11]). Dünne, sechsseitige Tafeln. — $(HCOOH)_2 \cdot NH_2NH_2$. Kleine Nadeln vom Schmelzp. 178°[12]). — $HCOOLi$. Aus dem Hydrat bei 94°[13]). — $HCOOLi + H_2O$. Rhombische Prismen. Elektrisches Leitvermögen[14]). $HCOONa$. Krystallisiert mit 1, 2, 3 oder 4 Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Salz bildet monokline Krystalle vom Schmelzp. 200°. Elektrisches Leitvermögen[14]). — $HCOONa + HCOOH$. Zerfließliche Nadeln[13]). — $HCOOK$. Schmelzp. 157°. Stark hygroskopisch. Schwer löslich in Alkohol. Elektrisches Leitvermögen[14]). — $HCOOK + HCOOH$. Sehr dünne, sechseckige Tafeln[13]). — $(HCOO)_2Be$[15]). — $(HCOO)_2Mg + 2\,H_2O$. Rhombische Prismen und Oktaeder. Löslich in 13 T. Wasser. Elektrisches Leitvermögen[16]). — $(HCOO)_2Ca$. Rhombische Krystalle. Löslichkeit in Wasser von t° $16{,}297 + (t - 0{,}8) \cdot 0{,}03229 - (t - 0{,}8)^2\ 0{,}0_31254$ T.[17]). — $(HCOO)_2Sr + 2\,H_2O$. — $(HCOO)_2Ba$. Rhombische Krystalle. Löslichkeit bei t°[17]). 100 T. abs. Alkohols lösen 0,0063 T. Salz[18]). — $(HCOO)_2Zn + 2\,H_2O$. Monokline Krystalle. Wegen seiner Unlöslichkeit in abs. Alkohol zur Isolierung der Ameisensäure geeignet. — $(HCOO)_2Cd$. — $(HCOO)_2Hg_2$. Glänzende Schuppen. Löslich in 250 T. Wasser von 17°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser. — $(HCOO)_2Hg$. Sehr zersetzlich. — $(HCOO)_3Yb_2 + 4\,H_2O$. — $(HCOO)_2Dp$. — $(HCOO)_2Sm$. — $HCOOTl$. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter 100°. — $(HCOO)_2Pb$. Glänzende rhombische Säulen oder Nadeln. Löslich in 63 T. Wasser von 16°, in $5\frac{1}{2}$ T. von 100°. Nicht löslich in abs. Alkohol. Zersetzt sich bei 190°. Das Salz ist sehr geeignet zur Charakterisierung der Ameisensäure. Basische Salze[19]). — $(HCOO)_3Di$. — $(HCOO)_2Mn + 2\,H_2O$. Monokline Krystalle. — $(HCOO)_2Fe + 2\,H_2O$. Grüne Krystalle, ziemlich wenig

[1]) Jahn, Monatshefte f. Chemie **1**, 679 [1880].
[2]) Meyer u. Turnau, Monatshefte f. Chemie **28**, 153 [1907].
[3]) Lorin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 750 [1886].
[4]) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1507 [1882].
[5]) Gattermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **347**, 348 [1906].
[6]) V. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 273 [1870].
[7]) Hell u. Mühlhäuser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 276 [1878].
[8]) Diels u. Lalin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3427 [1908].
[9]) Gladstone u. Hibbert, Journ. Chem. Soc. **71**, 824 [1897].
[10]) Reik, Monatshefte f. Chemie **23**, 1033 [1903].
[11]) Groschuff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4357 [1903].
[12]) Curtius u. Jay, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 40 [1889].
[13]) Groschuff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1790 [1903].
[14]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 103 [1887].
[15]) Tanatar u. Kurowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 936 [1907].
[16]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 531 [1887].
[17]) Krasnicki, Monatshefte f. Chemie **8**, 596 [1887].
[18]) Haberlandt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 221 [1899].
[19]) Barfoed, Chem. Zeitschr. **1870**, 272.

löslich in Wasser. — $(HCOO)_3Fe$. Pulver, leicht löslich in Wasser. Wird beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt[1]). — $(HCOO)_2Co + 2H_2O$. — $(HCOO)_2Ni - 2H_2O$. — $(HCOO)_2Cu + 4H_2O$. Krystallisiert bei 50—60° mit $2H_2O$ in monoklinen Tafeln, bei 75—85° wasserfrei. — HCOOAg. Weißer Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser vollständig zersetzt.

Derivate: Molekularattraktion der Ameisensäureester[2]). **Methylformiat.** Mol.-Gewicht 60,036. Zusammensetzung 59,79% C, 6,71% H, 33,50% O. $C_2H_4O_2 = HCOOCH_3$. Im rohen Holzgeist[3]). Man läßt zu 100 T. Kaliumformiat allmählich 130 T. mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols fließen. Dann gibt man den Inhalt der Vorlage, die stark abgekühlt sein muß, in den Kolben zurück und destilliert nach kurzem Digerieren aus dem Wasserbade. Man reinigt durch Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung[4]) und etwas Soda und trocknet über Chlorcalcium. Methylformiat macht komaartige Vergiftungszustände, heftige Krämpfe mit Nystagmus horizontalis[5]). Siedep. 31,9° bei 760 mm. Spez. Gewicht 1,00319 bei 0°. Kritische Temperatur 214° Kritischer Druck 604,2 Atm. Dampftension, Mol.-Volumen[6]). Elektrische Leitfähigkeit[7]). Dielektrizitätskonstante 8,87 bei 19° [8]). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 238,7 Cal.[9]). Beim Einleiten von Chlor in überschüssigen Methylformiatdampf entsteht Chlorameisensäuremethylester.

Äthylformiat $HCOOC_2H_5$. Man sättigt eine Mischung von 187 g Alkohol und 195 g Ameisensäure mit Chlorwasserstoff, läßt über Nacht stehen, verdünnt mit Wasser und destilliert aus dem Wasserbade[10]).

Technische Darstellung von Äthylformiat[11]) aus Stärke. Siedep. 54,25° unter 760 mm Druck. Schmelzp. —78,9°[12]). Spez. Gewicht 0,94807 bei 0°[10]). Kritische Temperatur 235,3°. Kritischer Druck 469,0 Atm. Mol.-Volumen[10]). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 388 Cal.[13]). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[14]). Molekularbrechungsvermögen für Natriumlicht 28,05[15]), Verdampfungswärme 113,25[16]). Dielektrizitätskonstante 8,27 bei 19° [8]). Elektrische Leitfähigkeit[17]), Äthylformiat spaltet sich bei 300° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Äthylen[18]). Zersetzung durch elektrische Schwingungen[19]). Natrium und Natriumalkoholat zerlegen den Ester in Kohlenoxyd und Alkohol[20]).

Propylformiat $HCOOC_3H_7$. Siedep. 80,95° unter 760 mm Druck. Spez. Gewicht 0,92866 bei 0°, 0,8982 bei 20°. Kritische Temperatur, Dampftension und Mol.-Volumen bei verschiedenen Temperaturen[21]). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[14]). Verdampfungswärme 105,37[16]). Löslich bei 22° in 46 T. Wasser[22]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[23]). Dielektrizitätskonstante 7,72 bei 19° [8]).

Isopropylformiat $HCOOCH(CH_3)_2$. Siedep. 68—70° bei 750 mm. Spez. Gewicht 0,8826 bei 0°. Spez. Zähigkeit[24]).

---

[1]) Ludwig, Jahresber. d. Chemie **1861**, 433.
[2]) Mills, Journ. of Physical Chemistry **10**, 1 [1906].
[3]) Mabery, Amer. Chem. Journ. **5**, 250 [1883/84].
[4]) Volhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 133 [1875].
[5]) Weber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 126 [1902].
[6]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1196 [1893].
[7]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 159 [1894].
[8]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[9]) Berthelot u. Ogier, Annales de Chim. et de Phys. [5] **23**, 204 [1881].
[10]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1202 [1893].
[11]) Stinde, Dinglers Polytechn. Journal **181**, 402 [1867].
[12]) Gutmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 345 [1907].
[13]) Berthelot u. Ogier, Annales de Chim. et de Phys. [5] **23**, 208 [1881].
[14]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 75 [1884].
[15]) Kannonikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 261 [1885].
[16]) Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 790 [1893].
[17]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 164 [1894].
[18]) Engler u. Grimm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2921 [1897].
[19]) Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 295 [1898].
[20]) Geuther, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 655. — Sherman, Amer. Chem. Journ. **18**, 581 [1896].
[21]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1211 [1893].
[22]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2304 [1884].
[23]) Richards u. Mathews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 599 [1908].
[24]) Pribram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 685 [1881].

Normalbutylformiat $HCOOC_4H_9$. Siedep. 106,9°. Spez. Gewicht 0,9108 bei 0° (Wasser von 0° = 1). Ausdehnung[1]). Spez. Zähigkeit[2]).

Isobutylformiat $HCOOCH_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 97,9° unter 760 mm. Spez. Gewicht 0,88543 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[3]). Elektrische Leitfähigkeit[4]). Dielektrizitätskonstante 6,41 bei 19° [5]). Verdampfungswärme 77° [6]). Löslich in Wasser bei 22° 1 : 99 [7]).

Normalamylformiat $HCOOC_5H_{11}$. Siedep. 123,3° unter 760 mm Druck. Spez. Gewicht 0,9018 bei 0° [1]).

Isoamylformiat $HCOOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$. Die Darstellung erfolgt aus Glycerin, Oxalsäure und Isoamylalkohol[8]). Siedep. 123,5—124,3° unter 759,9 mm Druck. Spez. Gewicht 0,8943 bei 0°. Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[9]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[10]). Elektrische Leitfähigkeit[4]). Dielektrizitätskonstante 5,61 bei 19° [5]). Zersetzt sich bei 300° zu Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, Wasser und Amylen[11]). 1 T. löst sich bei 22° in 325 T. Wasser. Das Isoamylformiat findet Verwendung zur Darstellung der Oxymethylenverbindungen.

Formiat des l-Methyläthylcarbinols $HCOOCH_2CH\langle^{C_2H_5}_{CH_3}$ [12]).

Normalhexylformiat $HCOOC_6H_{13}$. Aus dem Alkohol und überschüssiger konz. Ameisensäure bei 100° im Rohr. Farblose, nach Äpfeln riechende Flüssigkeit[13]). Siedep. 153,6°. Spez. Gewicht 0,8977 bei 0° [14]).

Normalheptylformiat $KCOOC_7H_{15}$. Siedep. 176,7°. Spez. Gewicht 0,8937 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[14]).

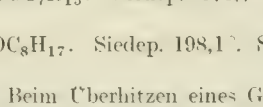
Normaloctylformiat $HCOOC_8H_{17}$. Siedep. 198,1°. Spez. Gewicht 0,8929 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[14]).

Allylformiat $HCOOC_3H_5$. Beim Überhitzen eines Gemisches von Glycerin und Oxalsäure[15]). Siedep. 83,6° (korr.) bei 768 mm. Spez. Gewicht 0,948 bei 18°.

Crotylformiat $HCOOC_4H_7$. Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep. 108—109°. Spez. Gewicht 0,9301 bei 0° [16]).

Phenylformiat $HCOOC_6H_5$. Siedep. 179—180° unter starker Zersetzung[17]).

Cyclohexanolformiat



Siedep. 162,5°. Spez. Gewicht 1,010 bei 0° [18]).

Äthylenglykoldiformiat $\begin{matrix}CH_2OCHO\\|\\CH_2OCHO\end{matrix}$. Beim Kochen von Glykol mit wasserfreier Ameisensäure[19]). Siedep. 174°. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 220—240° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Äthylen.

Butinmonoformiat $C_4H_6(OH)(OCOH)$. Entsteht aus Erythrit und wasserfreier Ameisensäure. Siedep. 191—193° [20]).

---

[1]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 252 [1886].
[2]) Pribram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 685 [1881].
[3]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 324 [1883].
[4]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 164 [1894].
[5]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[6]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 343 [1886].
[7]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2304 [1884].
[8]) Lorin, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 12 [1863].
[9]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 76 [1884].
[10]) Richards u. Mathews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 599 [1908].
[11]) Engler u. Grimm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2922 [1897].
[12]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 279 [1896].
[13]) Frenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 745 [1883].
[14]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 254 [1886].
[15]) Tollens, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 518; **1868**, 411.
[16]) Charon, Annales de Chim. et de Phys. [7] **17**, 248 [1899].
[17]) Seifert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 467 [1885].
[18]) Brunel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 271 [1905].
[19]) Henninger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 263 [1874].
[20]) Henninger, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 215 [1886].

Monoformin $C_3H_5(OH)_2OCOH$). Entsteht beim Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure auf 190°[1]) oder von trocknem Natriumformiat mit Monochlorhydrin auf 160°[2]). Siedep. im Vakuum 165°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Monoformin in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol.

Diformin $C_3H_5(OH)(OCOH)_2$. Beim Erhitzen von Glycerin mit der nötigen Menge Ameisensäure[3]). Siedep. 163—166° bei 20—30 mm Druck. Spez. Gewicht 1,304 bei 15°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck liefert es Kohlensäure, Wasser und Allylformiat. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Wird von Wasser in Glycerin und Ameisensäure gespalten. Beim Erhitzen mit 5 T. Glycerin auf 220° entweicht Kohlenoxyd, Kohlensäure und Allylalkohol. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht Ameisensäure und Kohlensäure.

Erythrittetraformiat $C_4H_6(OCOH)_4$. Man erhitzt Erythrit zuerst mit Ameisensäure vom spez. Gewicht 1,184), dann mit abs. Ameisensäure. Äußerst feine Nadeln vom Schmelzp. 150° aus Alkohol. Leicht löslich in abs. Äther.

Mannitdiformiat $C_6H_{12}O_4(OCOH)_2$. Beim Erhitzen von Mannit mit wasserfreier Oxalsäure auf 110°[5]). Fest, ziemlich leicht löslich in 96proz. Alkohol. Wird durch Alkalien in die Komponenten zerlegt.

Isomannitdiformiat $C_6H_8O_2(OCOH)_2$. Entsteht bei 8stündigem Kochen von 1 T. Isomannit mit 3 T. Ameisensäure[6]). Siedep. 166° bei 18 mm. Schmelzp. 115°.

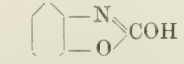
Das **Chlorid, Bromid** und **Jodid** der Ameisensäure sind in freiem Zustande nicht bekannt. Ebenso existiert das Anhydrid nicht, vielmehr entsteht an seiner Stelle stets durch weitere Wasserabspaltung Kohlenoxyd.

Formamid. Mol.-Gewicht 45,064. Zusammensetzung 26,63% C, 6,71% H, 31,15% N, 35,51% O. In geringer Menge beim Erhitzen von Äthylformiat mit Ammoniak[7]). Bei der Oxydation von Aminosäuren, Eiweißstoffen, Milchsäure, Äpfelsäure mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung[8]). Beim Erhitzen von Ammoniumformiat mit Harnstoff[9]). Aus Kohlensäure und Ammoniak unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung[10]). Durch Destillation eines Gemenges von Natriumformiat und Chlorammonium[11]). Formamid macht pikrotoxinartige Krampferscheinungen. Es zeigt keine narkotische Wirkung[12]). Das Formamid ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 192—195°. Es zerfällt beim Destillieren teilweise in Kohlenoxyd und Ammoniak einerseits, Wasser und Blausäure andererseits. Es krystallisiert bei —1° in weißen Nadeln, die bei +1,82° schmelzen[13]). Spez. Gewicht 1,134 bei 20°. Brechungsvermögen für Natriumlicht 1,445[14]). Molekulare Verbrennungswärme 134,9 Cal.[15]) Elektrische Leitfähigkeit[13]). Formamid wird durch Natrium und Amylalkohol zu Methylamin reduziert[16]). Mit konz. Kalilauge entwickelt es schon in der Kälte Ammoniak. Mit Salzsäure bildet es ein in der Kälte beständiges Additionsprodukt, das beim Erwärmen stürmisch in Kohlenoxyd und Salmiak zerlegt wird[17]). Formamid vereinigt sich mit Chinaldin zu einer in nadelförmigen Krystallchen anstallenden Verbindung, die beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure den charakteristischen Geruch des Äthylformiates entwickelt. Man kann dieses Verhalten zum Nachweise des Formamids benutzen[18]). Die Natriumverbindung des Formamids entsteht aus Formamid und Natriumäthylat[19]). Sie bildet in Alkohol schwer-

[1]) Tollens u. Henninger, Bulletin de la Soc. chim. [2] **11**, 395 [1869].
[2]) Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 186 [1882].
[3]) Romburgh, Jahresber. d. Chemie **1881**, 518.
[4]) Henninger, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 227 [1886].
[5]) Knop, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 348 [1850].
[6]) Fauconnier, Bulletin de la Soc. chim. [2] **41**, 124 [1884].
[7]) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 319.
[8]) Halsey, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 326—330 [1898].
[9]) Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 335 [1863].
[10]) Losanitsch u. Jowitschitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 138 [1897].
[11]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 691 [1893].
[12]) Fränkel, Arzneimittelsynthese, 2. Aufl., 477, 478 [1906].
[13]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 144 [1903].
[14]) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].
[15]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[16]) Guerret, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 780 [1899].
[17]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 210 [1882].
[18]) Halsey, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 328 [1898].
[19]) Free u. Sherman, Amer. Chem. Journ. **18**, 580 [1896]; **20**, 223 [1898].

lösliche Krystalle, die in trocknem Zustande beständig sind. Außerdem bildet das Formamid eine Quecksilber- und Silberverbindung[1]).

Formanilid $HCONHC_6H_5$. Entsteht beim raschen Destillieren von Anilin und Oxalsäure[2]). Beim Digerieren von Ameisensäure mit Anilin[3]). Man kocht Anilin mit konz. Ameisensäure, entfernt zunächst das Wasser durch Erhitzen im Vakuum, dann andere flüchtige Stoffe durch Erhitzen auf 250° unter gewöhnlichem Druck und läßt dann im Exsiccator erstarren. Formanilid wirkt sehr kräftig antipyretisch, analgetisch und lokalanästhesierend, ist aber giftiger als Acetanilid[4]). Im Organismus des Hundes geht das Formanilid in o-Oxycarbanil über[4])



Lange abgeplattete monokline Prismen vom Schmelzp. 46°. Spez. Gewicht 1,1473 bei 15° (Wasser von 15° = 1). Molekulare Verbrennungswärme 861,4 Cal.[5]). Kryoskopisches Verhalten[6]). Dissoziationskonstante bei 10° $5{,}6 \cdot 10^{-10}$. Elektrische Leitfähigkeit[7]). Magnetisches Drehungsvermögen 15,21 bei 15°[8]). Das Formanilid addiert Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung sehr zersetzlicher Produkte[9]). Die Natriumverbindung wird aus der wässerigen Lösung durch starke Natronlauge gefällt[10]).

Ameisensäurephenylhydrazid, Formylphenylhydrazin $HCONHNHC_6H_5$. Zur Darstellung läßt man ein Gemisch von wasserfreier Ameisensäure und Phenylhydrazin 12 Stunden lang stehen. Große glänzende Blätter aus Alkohol. Schmelzp. 145°.

Diformylhydrazin HCONHNHCOH. Schmelzp. 161°[10]).

Formo-o-toluid $HCONHC_6H_4CH_3$. Beim anhaltenden Kochen von Ameisensäure mit o-Toluidin. Tafeln vom Schmelzp. 62°. Siedep. 288°[11]).

Formo-m-toluid $HCONHC_6H_4CH_3$. Flüssig. Siedet unter 724 mm teilweise zersetzt bei 278°[12]).

Formo-p-toluid $HCONHC_6H_4CH_3$. Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin[13]). Sehr lange Nadeln vom Schmelzp. 52°, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Formylharnstoff $HCONHCONH_2$. Entsteht beim Kochen von Harnstoff mit höchst konz. Ameisensäure[14]). Krystalle vom Schmelzp. 168—169°[15]). Molekulare Verbrennungswärme 207,8 Cal.[16]). Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und Blausäure. Bildet eine Quecksilberverbindung[17]).

Formhydroxamsäure $HC\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$. Entsteht aus Ameisenester und Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung[18]). Glänzende Blättchen, die unter stürmischer Zersetzung in Hydroxylamin und Kohlenoxyd bei 81—82° schmelzen.

Chlorameisensäure (ClCOOH). Nur in Form von Derivaten bekannt. Der Methylester $ClCO_2CH_3$ entsteht beim Einleiten von Phosgen in Methylalkohol[19]) und von Chlor in Methylformiat[20]). Siedep. 71,4° (korr.). Spez. Gewicht 1,236 bei 15°[21]). Zersetzt sich sehr leicht mit

[1]) Fischer u. Grützner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 881 [1894].
[2]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 121 [1867].
[3]) Hofmann, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 161.
[4]) Kleine, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 327 [1896/97].
[5]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[6]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 453 [1897].
[7]) Ewan, Journ. Chem. Soc. **69**, 96 [1896].
[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1246 [1896].
[9]) Wheeler, Barnes u. Pratt, Amer. Chem. Journ. **19**, 681 [1897].
[10]) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1865**, 410.
[11]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 310 [1892].
[12]) Niementowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1892 [1887].
[13]) Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 372 [1881].
[14]) Geuther, Marsh u. Scheitz, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 300.
[15]) Gorski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2046 [1886].
[16]) Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 92 [1893].
[17]) Matignon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 573 [1894].
[18]) Schroeter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2191 [1898].
[19]) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 39 [1835].
[20]) Hentschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 213 [1887].
[21]) Roese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 228 [1880].

Wasser. Bildet mit Aminen substituierte Carbaminsäureester, mit Alkoholen und Phenolen Kohlensäureester. Der **Äthylester** entsteht aus Phosgen und abs. Äthylalkohol[1]). Er ist eine erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 93,1° und dem spez. Gewicht 1,14396 bei 15°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,397376 bei 20°. Ausdehnungskoeffizient[2]). Er reagiert mit Aminen, Alkoholen und Phenolen entsprechend dem Methylester. Chlorameisensäurepropyl-, Isopropyl-, Allylester[3]).

Blausäure, Cyanwasserstoff, Formonitril.

Mol.-Gewicht 27,018.

Zusammensetzung: 44,37% C, 3,72% H, 51,91% N.

HCN.

Vorkommen: Blausäure ist sowohl in freiem Zustande, wie als Baustein von Glucosid im Pflanzenreich ungemein verbreitet. Sie wurde im Destillat aus Arum, Aquilegia, Glyceria[4]), tropischen Aroideen, wie Lasia Zollingeri und den Blättern von Cyrtosperma mercurii nachgewiesen[5]). Freie Blausäure findet sich ferner in allen Teilen des javanischen Baumes Pangium edule Reinw. Eine Pflanze enthält ungefähr 350 g Blausäure, die Blätter ca. 1% des Trockengewichtes[6]). Die wichtigsten Blausäure liefernden Glucoside sind das Amygdalin, das Dhurrin von Sorghum vulgare[7]), das Phaseolunatin[8]), das Lotusin[9]). Blausäurehaltige Glucoside finden sich ferner im Wickensamen (Vicianin)[10]), im schwarzen Holunder (Sambunigrin)[11]), in den Javaerbsen[12]), in Jungkaginaceen[13]), in dem Samen von Linum usitatissimum[4]), von Gynocardia odorata[14]) und anderen. Siehe auch Bd. 2, S. 707.

In den Hautdrüsen des Tausendfüßers Fontaria gracilis wurde Blausäure gefunden[15]). Der Zigarrenrauch enthält Cyanwasserstoff in Mengen, die von 0,0005—0,0125 g pro 100 g verrauchter Zigarren wechseln[16]).

Bildung: Blausäure entsteht bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen, wie Alkohol, Paraffin und anderer mit Salpetersäure[17]). Bei der Oxydation von Eiweißstoffen mit Salpetersäure[18]). Beim Anzünden einer wässerigen Methylaminlösung[19]). Beim Schmelzen von Hypoxanthin mit Kali bei 200°[20]). Aus Cyan und Wasserstoff durch die dunkle elektrische Entladung[21]) oder durch Erhitzen auf 500°[22]). Aus Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge[23]). In geringer Menge bei der trocknen Destillation von Ammoniumformiat[24]). Beim Kochen einiger Nitroverbindungen mit Natronlauge[25]). Beim Überhitzen der Schlempegase[26]). Aus Kohlenstoff und Ammoniak[27]).

[1]) Wilm u. Wischin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 150 [1868].
[2]) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1450 [1892].
[3]) Thiele u. Deutsch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 269 [1899].
[4]) Jorissen, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. [3] **7**, 256 [1884].
[5]) Van Romburgh, Chem. Centralbl. **1893**, II, 93.
[6]) Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 35, 48 [1890].
[7]) Dunstan u. Henry, Chem. Journ. **85**, 301 [1902].
[8]) Dunstan u. Henry, Proc. Roy. Soc. **72**, 285 [1903].
[9]) Dunstan u. Henry, Chem. News **81**, 301 [1900]; **84**, 26 [1901].
[10]) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 832 [1907]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 151 [1907]. — Bertrand u. Rickind, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 497 [1907].
[11]) Bourquelot u. Danjou, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1193 [1906].
[12]) Kohn-Abrest, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 586 [1906].
[13]) Greshoff, Pharmac. Weekblad **45**, 1165 [1908].
[14]) Power u. Gornall, Proc. Roy. Soc. **20**, 137 [1904].
[15]) Guldensteden-Egeling, Archiv f. d. ges. Physiol. **28**, 576 [1882].
[16]) Habermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 12 [1902/03].
[17]) Gill u. Meusel, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 66.
[18]) Plimmer, Journ. of Physiol. **31**, 65 [1904].
[19]) Tollens, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 516.
[20]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 429 [1882].
[21]) Boillot, Jahresber. d. Chemie **1873**, 293.
[22]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **18**, 380 [1879].
[23]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 116 [1867].
[24]) Döbereiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **2**, 90 [1832].
[25]) Hübner u. Post, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 408 [1872].
[26]) Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 609 [1906].
[27]) Woltereck, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1304.

Darstellung: Wasserfreie Blausäure erhält man durch Zutropfen eines kalten Gemisches gleicher Volumen Schwefelsäure und Wasser zu Cyankalistücken[1]).

Nachweis und Bestimmung: 1. Nachweis als Berlinerblau: Man gibt zu der zu untersuchenden Lösung etwas oxydhaltiges Eisenoxydulsalz, macht schwach alkalisch und erwärmt. Beim Ansäuern entsteht, wenn Blausäure vorhanden war, eine Blaufärbung und beim Vorliegen größerer Mengen ein Niederschlag von Berlinerblau[2]). 2. Als Rhodanwasserstoff: Man führt die Blausäure durch Eindampfen mit etwas gelbem Schwefelammonium und sehr wenig Natronlauge in Rhodanwasserstoff über, den man durch die Rotfärbung mit Eisenoxydsalz nachweist. Noch bei Verdünnung von 1 : 40000000 brauchbar[3]). Durch Überführung in Nitroprussidsalz[4]). Durch Kupfersulfat und alkalische Phenolphthaleinlösung[5]) oder Guajactinktur. In Leichenteilen ist Blausäure 14—22 Tage lang nachweisbar. Colorimetrischer Nachweis[6]). Neben gelbem Blutlaugensalz weist man Blausäure durch Destillation mit Natriumcarbonat nach, das Cyanwasserstoff weder bindet noch freimacht[7]). Die gravimetrische Bestimmung der Blausäure erfolgt durch Fällung als Cyansilber in schwach salpetersaurer Lösung und Wägung als metallisches Silber[8]). Volumetrisch bestimmt man die Blausäure durch Titration mit Silbernitratlösung unter Verwendung von Jodkali als Indicator. Es fällt Jodsilber aus, sobald auf 2 Mol. Cyanid 1 Mol. Silbernitrat vorhanden ist[9]). Man versetzt die Blausäurelösung mit Ammoniak und überschüssiger Zehntelnormalsilbernitratlösung, säuert schwach mit Salpetersäure an, filtriert und bestimmt im Filtrat das unverbrauchte Silber durch Titration mit Rhodanammonium[10]).

Physiologische Eigenschaften: Blausäure hemmt die katalytische Wirkung der Fermente in wechselndem Grade; indessen kann diese Funktion durch Entfernung des Giftes in ursprünglicher Stärke wiederhergestellt werden, so daß eine Zerstörung des Fermentes sicher nicht stattfindet[11]). Daß das Blut unter Blausäurewirkung seine sauerstoffübertragende Kraft einbüßt, wurde schon von Schönbein beobachtet[12]). Die sauerstoffentbindende Kraft des Emulsins und des Pankreasfermentes wird schon durch 0,02 proz. Blausäure stark gehemmt[13]). Die Peroxydase der Meerrettichwurzeln erfährt durch kleine Cyankalimengen eine stetig zunehmende Beeinträchtigung ihrer Wirksamkeit. Etwas größere Giftdosen führen zu einem akuten Versagen der katalytischen Wirkung, dem indessen eine spontane Erholung bis zur ursprünglichen Stärke folgt. Bei Anwendung noch größerer Mengen Cyankali findet diese Erholung nur sehr langsam statt[14]). Die Hemmung der katalytischen Wirkung durch 0,1 bis 0,2 proz. Blausäure ist geradezu als charakteristische und diagnostisch wichtige Reaktion der Fermente angesehen worden[15]).

Die spezifischen Wirkungen der Fermente werden durch Cyanwasserstoff nicht so stark beeinträchtigt. Das proteolytische Ferment der fleischfressenden Pflanze Nepenthes verdaut Fibrin noch in Gegenwart von 1% Blausäure[16]). Bei gleicher Blausäurekonzentration ist die proteolytische Kraft des Hefepreßsaftes zwar geschwächt, aber nicht aufgehoben[17]). Die Autolyse der Keimpflanzen wird durch einen Blausäuregehalt von 1% viel weniger geschwächt, als durch Thymol oder Chloroform. Die Peptonisierung des Pflanzeneiweißes scheint sogar beschleunigt zu sein, der weitere Abbau der Peptone ist aber gehemmt[11]).

Die fermentative Spaltung der Polypeptide wird durch Cyankali je nach der Konzentration in wechselnder Weise beeinflußt. Ein Gehalt von 1 ccm 1 proz. Cyankalilösung in 6,5 ccm

---

[1]) Wade u. Penting, Journ. Chem. Soc. **73**, 255 [1898].
[2]) Link u. Möckel, Zeitschr. f. analyt. Chemie **17**, 456 [1879].
[3]) Almén, Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 360 [1873].
[4]) Vortmann, Monatshefte f. Chemie **7**, 416 [1886].
[5]) Weehuizen, Pharmac. Weekblad **42**, 271 [1905].
[6]) Waller, Proc. Roy. Soc. **82**, 574 [1910]. — Berl u. Delpy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1430 [1910].
[7]) Autenrieth, Archiv d. Pharmazie **231**, 107 [1893].
[8]) Gregor, Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, 34 [1894].
[9]) Dénigès, Annales de Chim. et de Phys. [7] **6**, 384 [1895].
[10]) Gregor, Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, 45 [1894].
[11]) Geret u. Hahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2342 [1898].
[12]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie [1] **105**, 202 [1869].
[13]) Jakobson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 367 [1892].
[14]) Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3185 [1907].
[15]) Schär, Festschrift für Alb. Müller. Zürich 1891.
[16]) Vines, Annales of Botany **11**, 563 [1897].
[17]) Butkewitsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 24—27 [1901].

Gesamtflüssigkeit hemmte die Spaltung des d-Leucylglycins und Glycyl-l-tyrosins sehr stark oder hob sie ganz auf. Zusatz der gleichen Menge 0,2 bezüglich 0,1 proz. Cyankalilösung veranlaßte zu Beginn ein rascheres Fortschreiten der Spaltung, worauf meist eine Periode deutlicher Verlangsamung folgte. Sehr deutlich erkennbar war die raschere Spaltung nach Zusatz von 1 ccm 0,01 bezüglich 0,02 proz. Cyankalilösung[1]).

Freie Blausäure wird beim Keimen mancher Pflanzensamen, z. B. von Mespilus Japonica, gebildet. Welche Rolle ihr beim Keimungsprozeß zufällt, ist noch nicht genügend aufgeklärt[2]). Keinesfalls ist sie bloß als Schutzmittel gegen Feinde anzusehen[3]).

Die Lebensdauer unbefruchteter Seeigeleier wird von 2 auf 7 Tage verlängert, wenn sie statt in reinem Seewasser in einem mit $^2/_3$ Milligrammprozent Cyankali versetzten Seewasser aufbewahrt werden[4]). Nach Gorham und Power soll jedoch in diesem Fall nur eine indirekte Wirkung des Cyankalis vorliegen, insofern es die Keime des Seewassers schneller abtötet als die Seeigeleier[5]).

Einfluß der Blausäure auf die Entwicklung des Hühnereies[6]) und auf den Sauerstoffumsatz der Seeigeleier und Blutzellen[7]).

Durch Versuche an Aspergillus niger konnte Schröder[8]) nachweisen, daß die Fähigkeit des Pflanzengewebes, dargebotenen Sauerstoff zu Oxydationen zu benutzen, unter dem Einfluß der Blausäure sehr stark herabgesetzt wird.

Auch im tierischen Organismus setzt die Blausäure durch Lähmung der katalytischen Kraft der Fermente vorübergehend die Fähigkeit der Gewebe, Sauerstoff aufzunehmen und Kohlensäure zu bilden, herab[9]). Die Gewebsalkalescenz sinkt[9]) infolge Bildung von Milchsäure[10]). Durch die Unvollständigkeit der Verbrennungsprozesse steigt der Zuckergehalt des Blutes[10]). Der Eiweißstoffwechsel erleidet eine deutliche Beeinflussung, die sich in charakteristischen Veränderungen des Harns zu erkennen gibt. Der calorische Quotient des Harns steigt stark an, bis zum Dreifachen des normalen Wertes[11]). Die Menge des ausgeschiedenen Stickstoffes ist häufig, aber nicht immer vermehrt. Bei schwereren Vergiftungen nehmen Ammoniak- und Harnstoffstickstoff, sowie Kreatinin ab, während Kreatin neu auftritt[12]). Der nach Abzug des in Form von Ammoniak, Harnstoff, Kreatin und Kreatinin vorhandenen Stickstoffes verbleibende Rest steigt bei schwerer Intoxikation bis auf 10—13% des Gesamtstickstoffes. In der Ausscheidung der Harnsäure und der Purinbasen soll keine Änderung eintreten[13]). Die Menge der ausgeschiedenen Aminosäuren scheint zuzunehmen. Allerdings ist dieses Resultat mit Hilfe der bekanntlich nicht ganz zuverlässigen Naphthylisocyanatmethode gewonnen worden[14]). Das Verhältnis des Neutralschwefels zum oxydierten Schwefel im Harn erfährt eine Steigerung[15]).

Die Blausäure selbst wird im Organismus wenigstens zum Teil in Rhodanwasserstoff übergeführt und als solcher im Harn ausgeschieden[16]). Diese Umwandlung vermag auch frischer, ja sogar koagulierter Organbrei herbeizuführen[17]).

Blausäure bildet eine beständige Verbindung mit Oxy- oder Methämoglobin (s. Bd. 6, S. 213), die verhältnismäßig ungiftig ist[18]). Da in nicht tödlicher Menge eingeführte Blausäure

[1]) Abderhalden, Caemmerer u. Pinkussohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 298 [1909].
[2]) Soave, Arch. italiano di Biologia **30**, 363 [1899]; Arch. internat. de pharmacodynamie et de thérapie **5**, 199 [1899]; Centralbl. f. Physiol. **20**, 772 [1907].
[3]) Treub, Malys Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 88 [1906].
[4]) Loeb, Amer. Journ. of Physiol. **6**, 305 [1901].
[5]) Gorham u. Dover, Amer. Journ. of Physiol. **8**, 175 [1902].
[6]) Féré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1897**, 246.
[7]) Warburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 413 [1911].
[8]) Schröder, Jahrb. f. wissensch. Botanik **44**, 409 [1907].
[9]) Geppert, Zeitschr. f. klin. Medizin **15**, 208 [1889].
[10]) Zillessen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 404 [1891].
[11]) Löwy, Biochem. Zeitschr. **3**, 450 [1907].
[12]) Richards u. Wallace, Journ. of biol. Chemistry **4**, 179 [1908]. — Löwy, Wolf u. Oesterberg, Biochem. Zeitschr. **8**, 135 [1908].
[13]) Welker, Proc. of Amer. Soc. of biol. chemists **1908**, 31.
[14]) Löwy, Biochem Zeitschr. **3**, 450 [1907].
[15]) Löwy, Wolf u. Oesterberg, Biochem. Zeitschr. **8**, 135 [1908]. — Richards u. Wallace, Journ. of biol. Chemistry **4**, 179 [1908].
[16]) Lang, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 254 [1894].
[17]) Pascheles, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 285 [1894].
[18]) v. Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 426 [1901].

im Organismus ziemlich beständig ist (obschon frischer Organbrei die Fähigkeit besitzt, zugesetzte Blausäure zu zerstören[1]), ist vermutet worden, daß sie in Form des Cyanhämoglobins im Körper enthalten bleibt und erst bei dessen allmählicher Zersetzung durch die Lungen ausgeschieden wird[2]). Demgegenüber steht der Befund von Ganassani[3]), daß nach Vergiftung von Tieren mit der eben tödlichen Menge Blausäure vom Magen oder vom Unterhautgewebe aus im Blute überhaupt keine Blausäure, nach Vergiftung durch Blausäureatmung nur geringe Spuren davon nachzuweisen sind[3]). Über Cyanhämochromogen (s. Bd. 6, S. 228), Cyanhämatin (Bd. 6, S. 233).

Das Blut verliert unter Cyankalieinwirkung ebenso wie die Gewebe seine katalytische Fähigkeit und wird schwächer alkalisch. Das Venenblut nimmt eine arterielle Färbung an[4]), die bei Warmblütern rasch vorübergeht, während sie bei Kaltblütern länger anhält[5]).

Einwirkung von Blausäure auf das Herz des Frosches führt schon bei kleinen Gaben zu einer Störung sämtlicher Funktionen, deren Ursache nicht in einer Lähmung des Herzmuskels, sondern in einer Schädigung der motorischen Herzganglien zu suchen ist[6]).

In der Lunge sind bei blausäurevergifteten Kaninchen Blutungen beobachtet worden[7]). An der Niere sah Tintemann als Folge einer Blausäurevergiftung Degenerationserscheinungen auftreten[8]).

Am Taubenauge führt Behandlung mit 1 proz. Blausäurelösung starke Erweiterung und Unbeweglichkeit der Pupille herbei, die $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang anhält[9]).

Das Zentralnervensystem wird durch Blausäure schwerer geschädigt als andere Teile des Organismus. Die Hirnzellen verlieren die Fähigkeit, Methylenblau aufzunehmen[10]). De Dominicis[11]) nimmt eine chemische Affinität der Blausäure zu der Nervensubstanz an. Das Atemzentrum wird durch eine Dosis von 15 mg Blausäure pro Kilogramm vollständig gelähmt bei intakt bleibender Erregbarkeit der motorischen Nerven, namentlich des Phrenicus[12]).

Blausäure ist eines der heftigsten und schnellst wirkenden Gifte. Die Intoxikation erfolgt meist durch Einatmen von Blausäuredämpfen oder durch Resorption von der Schleimhaut des Magens her, dessen Salzsäure auch den Cyanwasserstoff aus seinen Salzen frei macht. Die Möglichkeit einer Resorption von Cyankali von der äußeren Haut aus ist für die Maus erwiesen[13]).

Beim Menschen scheint dieser Vorgang nicht wesentlich rascher zu erfolgen, als die Entgiftung der aufgenommenen Blausäure. Es ist schon länger bekannt[14]), daß kurze Berührung der Haut, ja selbst offener Hautwunden mit Cyankalilösungen ungefährlich ist. Die Erfahrungen der Cyanidindustrie sprechen außerdem dafür, daß wenigstens die Hände auch längere Zeit ohne Schaden mit Cyanidlösungen in Berührung bleiben können[15]).

Über die für die einzelnen Tierarten tödliche Dosis der Blausäure sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Für die Maus wurden 10,55 mg pro Kilo, für das Kaninchen 4,54 mg pro Kilo Cyankali als Dosis letalis ermittelt[16]). Um Krämpfe hervorzurufen, waren bei der Maus 56,21% der tödlichen Dosis, beim Kaninchen 55,31% der tödlichen Dosis erforderlich. Dyspnoe und Lähmung traten nach Darreichung von 34,29%, bezüglich 45,46% der tödlichen Dosis ein. Vom Hunde wird 1,5—1,6 mg Blausäure pro Kilo meist noch vertragen[17]). Ascariden sterben in 1 proz. Cyankalilösung erst nach 1 Stunde[18]). Für einen erwachsenen Menschen gelten 0,06 g wasserfreie Säure oder 0,15 g chemisch reines Cyankali als tödliche Dosis.

[1]) Horn, Diss. Gießen 1909.
[2]) De Dominicis, Bolletino di Chim. e di Farmacol. **45**, 367 [1906].
[3]) Ganassani, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 93 [1904].
[4]) Bernard, Leçons sur les effets des substances toxiques. Paris 1857. S. 193.
[5]) Zillessen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 403 [1891].
[6]) Löwi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 131 [1897].
[7]) Ahlmann, Malys Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 88 [1906].
[8]) Tintemann, Deutsche med. Wochenschr. **32**, 1703 [1906].
[9]) Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **32**, 107, 1893.
[10]) Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 499 [1904].
[11]) De Dominicis, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 88 [1906].
[12]) Hayashi u. Muto, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 366 [1902].
[13]) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1904**, 121.
[14]) Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **17**, 168 [1869].
[15]) Theben, Beitrag zur Kenntnis der Wirkungen des Cyankali. Diss. Kiel 1895.
[16]) Privatmitteilung der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.
[17]) Löwy, Biochem. Zeitschr. **3**, 442 [1907].
[18]) v. Schröder, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **19**, 297 [1885].

Die Wirkungen der Blausäure treten nach Darreichung des Giftes rapide ein. Preyer[1]) sah nach Injektion von 1 ccm 60 proz. Blausäure beim Hunde bis zum Eintritt der ersten Krämpfe 29 Sekunden verstreichen, nach Injektion von 1 ccm reiner Blausäure 15 Sekunden.

Beim Einatmen von Blausäuredämpfen macht sich zunächst Kratzen im Schlund, dann in den Stirnhöhlen bemerkbar. Der Gang wird schwankend, der Vergiftete kommt zu Fall. Es tritt Schwindel, Kopfschmerz, Verdunkelung des Gesichtsfeldes, Beklemmungen und Herzklopfen ein. Darauf folgt zunächst eine Periode der Atmungsstörungen, weiterhin heftige konvulsivische Krämpfe zugleich mit Bewußtlosigkeit. Die Atmung hört ganz auf. Der Herzschlag erlischt erst zu allerletzt.

Das Wesen der Blausäurevergiftung definiert J. Geppert[2]) als innere Erstickung der Organe bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffes. Dieses klinische Bild kommt nach W. Ewald[3]) zustande durch Vergiftung der oxydativen Fermente des Blutes, speziell der Hämase. Zur Erklärung der überaus schnellen und heftigen Giftwirkungen der Blausäure reicht indes diese Vorstellung nicht aus. Die direkten und schwersten Angriffspunkte des Giftes sind jedenfalls in den Gehirnzentren zu suchen[4]).

Falls die Blausäurevergiftung nicht zum Tode führt, gehen ihre Wirkungen in der Regel rasch vorüber, jedoch kommen manchmal Nachwirkungen in Gestalt von Kopfschmerz, Ohnmachten, Schlaflosigkeit und Schwächung der Körperkräfte zur Beobachtung.

Nach Gautier[5]) findet bei fortgesetztem Einatmen kleiner Blausäuremengen eine allmähliche Gewöhnung an das Gift statt. In diesem Sinne sind auch einige Beobachtungen von Koritschoner[6]) zu deuten. Geppert konstatierte in seinen Versuchen eine Abnahme der Empfindlichkeit gegen per os gereichtes Cyankali. Demgegenüber stehen die Erfahrungen von Preyer und besonders von Zillessen, der eine Steigerung der Vergiftungssymptome beobachtete, wenn ein Versuchstier nach Ablauf der Vergiftungserscheinungen mit derselben Blausäuremenge erneut behandelt wurde. Die Frage der kumulativen Blausäurewirkung ist also noch offen.

Ähnlich verhält es sich mit der Frage der chronischen Blausäureintoxikationen. Es sind besonders in früheren Jahren verschiedene Fälle zur Beobachtung gekommen, die als chronische Blausäurevergiftung gedeutet wurden[7]). Ihre Zahl schmilzt indessen stark zusammen, wenn man alle diejenigen Fälle ausschließt, in denen nicht reine Blausäure oder Alkalicyanide Ursache der beobachteten Erscheinungen gewesen sind. Ebenso sind die Versuche von Koritschoner, der bei seinen zu therapeutischen Zwecken längere Zeit hindurch mit Blausäureinhalationen behandelten Patienten manchmal Kratzen im Schlund, Erbrechen, Speichelfluß und Albuminurie auftreten sah, nicht ganz beweisend für die Annahme einer chronischen Blausäurevergiftung, da es sich in seinen Fällen um durch vorgeschrittene Tuberkulose stark geschwächte Individuen handelte. Koritschoner bemerkt ausdrücklich, daß die behandelnden Ärzte trotz oft 8stündigen Aufenthaltes in der stark mit Blausäure imprägnierten Luft keinerlei Intoxikationen erlitten.

Mit diesem letzteren Befunde stehen die Erfahrungen der chemischen und metallurgischen Großindustrie im besten Einklange. Hier sind Tausende von Menschen ständig in blausäurehaltiger Luft tätig oder hantieren mit blausäurehaltigen Lösungen, ohne daß ein Fall einer chronischen Blausäurevergiftung bekannt geworden wäre[8]).

Die erste und wichtigste Maßnahme bei Blausaurevergiftungen muß immer Verbringen des Betroffenen in frische Luft, wenn möglich Sauerstoffinhalation und — bei Vergiftungen durch den Magen — Magenspülung sein. Die wichtigsten Antidote sind: Wasserstoffsuperoxyd, unter dessen Einfluß die Blausäure in das relativ unschädliche Oxamid übergeht[9]); Kobaltsalze[10]);

[1]) Preyer, Die Blausäure, physiologisch untersucht. Bonn 1868.
[2]) Geppert, Zeitschr. f. klin. Med. **15**, 208, 307 [1889].
[3]) W. Ewald, Vierteljahresschr. f. gerichtl. Medizin **33**, 335 [1907].
[4]) Lewin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol., Suppl. **1908**, 348.
[5]) Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [4] **17**, 168 [1869].
[6]) Koritschoner, Wiener klin. Wochenschr. **4**, 48 [1891].
[7]) Martius, Bayer. ärztl. Intelligenzbl. **1872**, 135. — Souwers, Philosophical medical times **1878**, 345. — Martin, Friedreichs Blätter **1888**, 1. — Merzbach, Hyg. Rundschau **9**, 45 [1889]. — Mac Kelway, Amer. Journ. of med. science **129**, 684 [1905]. — Wilkes, The Lancet **2**, 1058 [1904].
[8]) Privatmitteilung der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.
[9]) Krohl, Arbeiten a. d. pharmakol. Inst. zu Dorpat **7**, 153 [1891].
[10]) Antal, Experimentelle Untersuchungen zur Therapie d. Cyanvergiftungen. Wiesbaden 1895.

schwefelabgebende Substanzen, vor allem Natriumthiosulfat, die die Überführung des Cyanwasserstoffs in Rhodanwasserstoff fördern sollen[1]). (Natriumsulfid ist ebenfalls in diesem Sinne wirksam, aber als starkes Alkali nicht anwendbar.)

Gegenwärtig ist bei inneren Vergiftungen ein Gemisch von Ferrosulfat, Magnesia und Kaliumcarbonat im Gebrauch, das die Blausäure in Ferrocyankali umwandeln soll. Nach erfolgter Resorption kommt wohl nur noch das Natriumthiosulfat als Gegenmittel in Frage.

Ferner sind aus unbekannten Gründen Einspritzungen von Adrenalin[2]) und kakodylsaurem Natrium[3]) zur Entgiftung von Blausäure empfohlen worden.

Die Leichen von an Blausäurevergiftung gestorbenen Personen sollen charakteristische, hellrote Totenflecke aufweisen. Nach Richter[4]) ist indessen diese Angabe weder experimentell noch kasuistisch genügend gestützt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserfreie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 25,2°. Schmelzp. —10 bis —12° [5]). Spez. Gewicht 0,6969 bei 18°. Verbrennungswärme bei konstantem Druck 159,3 Cal. [6]). Molekularbrechungsvermögen 10,17 [7]). Blausäure mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser unter Kontraktion und starker Abkühlung. Erstarrungspunkte wässeriger Blausäuren[8]). Auch mit Alkohol, Äther ist Blausäure in jedem Verhältnis mischbar. Reiner wasserfreier Cyanwasserstoff ist nicht lichtempfindlich und hält sich unverändert. Geringe Mengen von Ammoniak oder Kali führen indes schnell eine Zersetzung unter Bildung sog. Azulminsäuren herbei[8]). Ein kleiner Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure erhöht dagegen die Beständigkeit. Cyanwasserstoff ist eine schwache Säure und rötet blaues Lackmuspapier kaum. Die Salze der Alkalien werden schon durch die feuchte Kohlensäure der Luft teilweise gespalten. Auch durch Borsäure und Phenol werden sie teilweise zersetzt[9]). Falls indes ein Schwermetall zugegen ist, das die Bildung von Doppelcyaniden ermöglicht, vermag die Blausäure Carbonate zu zersetzen[9]).

Blausäure brennt mit violetter Flamme. Sie bildet Additionsprodukte mit trocknen Halogenwasserstoffen, die aber durch Wasser zersetzt werden. An Aldehyde, Ketone, Aldosen, Ketosen und Glucuronsäure[10]) addiert sich die Blausäure zu Oxynitrilen, den sog. Cyanhydrinen. Reduktion mit Zink und Salzsäure führt zur Bildung von Methylamin. Alkalische Permanganatlösung oxydiert die Blausäure schon in der Kälte, während angesäuerte sie nicht angreift. Durch rauchende Salzsäure geht die Blausäure in Formamid über[11]). Alkoholische Salzsäure liefert Ameisensäure, Wasserstoffsuperoxyd Oxamid[12]). Beim Erhitzen von wässeriger Blausäure mit Essigsäure im Rohr entstehen u. a. Xanthin und Methylxanthin[13]).

Salze: Von den einfachen Cyaniden sind nur die der Alkalien und Erdalkalien und das Mercuricyanid in Wasser löslich. Alle Cyanide der Schwermetalle neigen indes zur Bildung löslicher Doppelcyanide. NH_4CN. Bildet sich beim Überleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen. Zur Darstellung erwärmt man ein Gemisch von Salmiak und Cyankali auf 100°. Würfel vom Schmelzp. 36°. Äußerst giftig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagiert alkalisch. — NaCN. Durch Absorption von Blausäure (aus Schlempegasen) in Natronlauge oder durch Zusammenschmelzen von Kohle und Natrium im Ammoniakstrom. Das Cyannatrium macht fast 90% der technisch dargestellten Cyanide aus und hat das Cyankali aus der Edelmetallindustrie völlig verdrängt. Die Jahresproduktion beträgt etwa 10 Mill. kg. Weißes Krystallpulver. — KCN. Beim Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche. Krystallisiert in Würfeln oder Oktaedern. Sehr zerfließlich und leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in abs. Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen zu Ammoniak und Kaliumformiat. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird es durch Kohlensäure zersetzt.

---

[1]) Lang, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 254 [1894]; **36**, 75 [1896]. — Hebting, Biochem. Zeitschr. **28**, 208 [1910]. — Hunt, Arch. internat. de pharmacodynamie **12**, 447 [1907].
[2]) Korrespondenz im Engineering and Mining Journal **91**, 700 [1911].
[3]) Rogers, Engineering and Mining Journal **90**, 1092 [1910].
[4]) Richter, Vierteljahresschr. f. gerichtl. Medizin **22**, 264 [1901].
[5]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **287**, 327 [1895].
[6]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **23**, 256 [1883].
[7]) Kannonikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 361 [1885].
[8]) Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [4] **17**, 158 [1869].
[9]) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1878**, 114.
[10]) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 98 [1905].
[11]) Claisen u. Mathews, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 311 [1883].
[12]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 356 [1885].
[13]) Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [2] **42**, 142 [1884].

Reduziert Metalloxyde und -sulfide zu Metallen. Wird fast nur noch in der Galvanoplastik angewandt. — $Ca(CN)_2$. Würfel. Die wässerige Lösung ist sehr zersetzlich, namentlich in Gegenwart freier Blausäure. — $Sr(CN)_2$. Rhombische Prismen mit 4 Mol. H_2O, die im Vakuum entweichen. — $Ba(CN)_2$. Beim Überleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle. Beim Erhitzen von Bariumnitrid mit Kohlenoxyd[1]). Beim Glühen von Kaliumbariumeisencyanür (Darstellungsmethode). Krystallisiert aus Wasser mit 2 H_2O. — $Zn(CN)_2$. Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei starkem Glühen. — $Cd(CN)_2$. 100 T. Wasser von 15° lösen 1,7 T. — $Hg(CN)_2$. Durch Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure. Quadratische Säulen, leicht löslich in Wasser. Forensischer Nachweis[2]). Addition an Ketone[3]), an Thioharnstoff[4]). Beim Kochen mit der berechneten Menge HgO entsteht das Quecksilberoxycyanid, ein weißes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, von dem 1,35 T. in 100 T. kalten Wassers löslich sind[5]). Viel benutztes Antisepticum[6]). — TlCN. — $TlCN \cdot Tl(CN)_3$. — $Pb(CN)_2 + 2\,PbO + H_2O$ [7]). — $Cr(CN)_3$. Nur in Form von Doppelsalzen bekannt. — $Mn(CN)_2$. Sehr zersetzliche Krystalle, etwas löslich in Alkohol[8]). — $Fe(CN)_2$ und $Fe(CN)_3$ sind nicht bekannt. — $Fe(CN)_6K_4$. Gelbes Blutlaugensalz. Beim Zusammenschmelzen von tierischen Stoffen mit Eisen und Pottasche. Elektrisches Leitvermögen[9]). Wird durch Säuren in Kalisalz und freie Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe(CN)_6H_4$, gespalten. Durch Erhitzen wird es in Cyankali und Kohleneisen zersetzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Blausäure, mit stärkerer Kohlenoxyd. — Ferrocyankali besitzt nur bei gleichzeitiger Verabreichung von Säure erhebliche Giftwirkung. Sonst kann der im Magen sich entwickelnde Cyanwasserstoff schnell genug resorbiert und entgiftet werden. — $Fe(CN)_6K_3$. Rotes Blutlaugensalz. Beim Einführen von Chlor oder Brom in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes. Dunkelrote, rhombische Krystalle. Elektrisches Leitvermögen[9]). Löslichkeit in Wasser von 15° 1 : 2,54. — Die freie Ferricyanwasserstoffsäure krystallisiert in dünnen, braungrünen, glänzenden Nadeln. Jodometrische Bestimmung[10]). Rotes Blutlaugensalz wandelt Hämoglobin in Methämoglobin um. Für sich allein besitzt es keine Giftwirkung. — $4\,Fe(CN)_3 \cdot 3\,Fe(CN)_2$. Berlinerblau. Entsteht bei der Fällung von Eisenoxydsalzen mit gelbem Blutlaugensalz. — $3\,Fe(CN)_2 \cdot 2\,Fe(CN)_3$. Turnballs Blau. Beim Fällen von Ferrosalzen mit rotem Blutlaugensalz. — $Co(CN)_2$. Nur in Doppelsalzen beständig. Beim Erhitzen liefert das Kobaltkaliumcyanür Kobalticyankali $Co(CN)_3 \cdot 3\,KCN$, Kalilauge und Wasserstoff. Das Kobalticyankali zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Chlor, Brom oder HgO. — $Ni(CN)_2$. Hellapfelgrüner Niederschlag. Die Doppelcyanide werden beim Erwärmen mit Chlor oder Brom leicht gespalten unter Abscheidung von Nickelhydroxyd. — $Ru(CN)_2$ [11]). $Ru(CN)_6H_2$. Blättchen, stark sauer. — $Rh(CN)_3$. Carminrotes Pulver. — $Pd(CN)_2$. — $Ir(CN)_3$. Nur in Doppelverbindungen bekannt. — $Ir(CN)_6H_2$. Krystallkrusten aus Äther. — $Pt(CN)_2$. Gelbes Pulver. — $Pt(CN)_4H_2$. Zerfließliche, blauschwarze Prismen. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser, aus dem es mit 5 H_2O in zinnoberroten Prismen herauskommt. Das Bariumsalz wird wegen seiner intensiven Fluorescenz z. B. in der Röntgentechnik viel verwandt. — $Os(CN)_4H_2$. Farblose hexagonale Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Äther. — $Cu(CN)_2$. Sehr unbeständiger, gelber Niederschlag, der sich schon in der Kälte zu Cyan und Kupfercyanürcyanid, $Cu(CN)_2Cu_2(CN)_2 + 5\,K_2O$, zersetzt. — $Cu_2(CN)_2$. Weißes Pulver, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. — $AgCN$. Weißer, käsiger, lichtbeständiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich Ammoniak und Cyankali. — $Au(CN)$. Citronengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in NH_3und KCN. — $AuCN_3$, $HCN + 1^1/_2\,H_2O$. Große, farblose Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Schmilzt bei 50°.

[1]) Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 366 [1892].
[2]) Prussia, Gazzetta chimica ital. **28**, II, 113 [1898].
[3]) Marsh u. Jersey, Proc. Roy. Soc. **21**, 248 [1906].
[4]) Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **49**, 13 [1906].
[5]) Holdermann, Archiv d. Pharmazie **243**, 600 [1905].
[6]) Holdermann, Archiv d. Pharmazie **243**, 673 [1905]. — Rupp, Archiv d. Pharmazie **244**, 1 [1906]. — v. Pieverling, Archiv d. Pharmazie **244**, 35 [1906].
[7]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **72**, 265 [1850].
[8]) Descamps, Annales de Chim. et de Phys. [5] **24**, 185 [1881].
[9]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 540 [1887].
[10]) Langen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 240 [1854].
[11]) Claus, Jahresber. d. Chemie **1855**, 446.

Derivate: Chlorcyan ClCN. Man versetzt Chlorwasser bei 0° mit Cyankali, sättigt mit Chlor, trägt neues Cyankali ein und fährt ebenso fort unter Vermeidung eines Cyankaliüberschusses[1]). Leicht kondensierbares Gas, das heftig zu Tränen reizt. Siedep. 15,5°. Erstarrt bei —6°. Polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren teilweise zu Cyanurchlorid $(ClCN)_3$. 1 Vol. Wasser löst 25 Vol., 1 Vol. Äther 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorcyan. Das Chlorcyan ist ein heftiges Gift.

Bromcyan BrCN. 140 g Brom werden mit Wasser überschichtet und unter Rühren eine auf 0° gekühlte Lösung von 65 g Cyankali in 120 g Wasser eingetropft. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt[2]). Nadeln oder Würfel vom Schmelzp. 52°. Siedep. 61,3° bei 750 mm. Auf Methylengruppen mit beweglichen Wasserstoffatomen wirkt das Bromcyan oxydierend, cyanierend und bromierend[3]). Einwirkung auf tertiäre Basen und Aufspaltung zyklischer tertiärer Basen[4]). Bromcyan und Hydroxylamin[5]). Bromcyan- und Hydrazin[6]). Bromcyan ist weniger giftig als Blausäure. In reinem Zustande polymerisiert es sich nicht. Beim Einleiten von Brom oder Bromwasserstoff in seine ätherische Lösung fällt aber sofort Cyanurbromid $(BrCN)_3$ aus.

Jodcyan JCN. Soll bisweilen im käuflichen Jod vorkommen[7]). Zur Darstellung übergießt man 1 T. Cyanquecksilber mit einer ätherischen Lösung von 2 T. Jod[8]). Lange farblose Nadeln. Schmelzp. 146°. Riecht stechend und ist löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Das Cyanurjodid erhält man aus Cyanurchlorid mit 50proz. Jodwasserstoffsäure.

Dicyan, Cyan CN—CN. Kommt in geringer Menge in den Hochofengasen vor. Die bequemste Darstellungsmethode ist das Eintragen von konz. wässeriger Cyankalilösung in eine Lösung von 2 T. Kupfervitriol in 4 T. Wasser. Beim Erwärmen zersetzt sich das entstandene Kupfercyanid in Cyan und Kupfercyanür. Cyan bildet sich ferner beim Erhitzen von Cyanquecksilber. Es ist ein starkes Gift, wirkt aber ungefähr 5mal schwächer als Blausäure. Seine Wirkungen sind weniger stürmisch und auf einen längeren Zeitraum verteilt[9]). Für Pflanzen und niedere Tiere soll es indessen giftiger als Blausäure sein. Verhalten der Zymase gegen Dicyan[10]). Farbloses, stechend riechendes Gas, das sich bei —20,7° verflüssigt, unter 3,3 Atm. Druck bei 15°[11])[12]). Schmelzp. —34,4°. Molekularbrechungsvermögen 9,15. Spektrum[13]), Verbrennungswärme bei konstantem Druck 262,5 Cal.[14]). 1 Vol. Wasser löst bei 20 4,5 T. Volumteile Cyan.

Cyanamid $CNNH_2$. Entsteht beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Ammoniaklösung. Beim Überleiten von Kohlenoxyd über Natriumamid[15]). Beim Erwärmen von Harnstoff mit Natrium[16]) oder beim Glühen mit wasserfreiem Kalk[17]). Beim Entschwefeln von Thioharnstoff[18]). Beim Kochen von Nitrosoguanidin mit Wasser[19]). In eine Lösung von 1 T. Thioharnstoff in 5 T. Kali und 25 T. Wasser trägt man eine Lösung von 5,5 T. Bleiacetat und 11 T. Wasser allmählich ein. Es wird vom Schwefelblei abfiltriert, mit Essigsäure angesäuert, überschüssiges Ammoniak zugegeben und durch Silbernitrat das Cyanamid ausgefällt. Beim Zersetzen der Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff resultiert eine wässerige Lösung von Cyanamid, aus der es durch Eindunsten im Vakuum krystallisiert erhalten werden kann[20]).

[1]) Hantzsch u. Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2471 [1895].
[2]) Scholl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1823 [1896].
[3]) v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2651 [1903].
[4]) v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3914, 3933 [1907].
[5]) Wieland, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1680 [1907].
[6]) Pellizzari u. Cantoni, Gazzetta chimica ital. **35**, I, 291 [1905]; **37**, 434 [1907].
[7]) Scanlan, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 380; **1849**, 251; **1871**, 224.
[8]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 36 [1861].
[9]) Bunge, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **12**, 41 [1880].
[10]) Loew, Archiv f. d. ges. Physiol. **102**, 107 [1904].
[11]) Chappuis u. Rivière, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 286 [1888].
[12]) Kannonikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 361 [1885].
[13]) Müllner, Jahresber. d. Chemie **1871**, 165. — Ciamician, Monatshefte f. Chemie **1**, 635 [1880].
[14]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **23**, 178 [1881].
[15]) Beilstein u. Geuther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 93 [1858].
[16]) Fenton, Journ. Chem. Soc. **41**, 262 [1882].
[17]) Emich, Monatshefte f. Chemie **10**, 332 [1889].
[18]) Volhard, Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 25 [1874]. — Mulder u. Smit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1636 [1874].
[19]) Thiele, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **273**, 136 [1893].
[20]) Drexel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 510 [1896].

Das Cyanamid zeigt deutliche Giftwirkungen[1]). Die tödliche Dosis bei Meerschweinchen ist 0,4 g pro Kilo[2]). Cyanamid geht nicht unverändert in den Harn über. Die Erscheinungen, die es hervorruft, sind Dyspnoe und Konvulsionen[3]). Es hemmt die Sauerstoffabscheidung durch Emulsin und Pankreatin, ohne die spezifische Fermentwirkung zu beeinträchtigen[4]). Cyanamid bildet farblose lange Nadeln vom Schmelzp. 40°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, erstarrt es wieder bei 180—190° und schmilzt aufs neue bei 205°[5]). Molekulare Verbrennungswärme 328,7 Cal. Zerfließlich, sehr leicht löslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform. Polymerisiert sich beim Erhitzen zu Dicyandiamid, das indessen gleich weiter zerfällt. Durch Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es in Harnstoff, durch Schwefelwasserstoff oder besser gelbes Schwefelammonium in Thioharnstoff umgewandelt. Zink und Salzsäure reduzieren das Cyanamid zu Ammoniak und Methylamin. Beide Wasserstoffatome des Cyanamids sind durch Metalle vertretbar. Die Calciumverbindung bildet den wesentlichsten Bestandteil des Kalkstickstoffs, der technisch in großen Mengen durch Vereinigung des Luftstickstoffs mit Calciumcarbid dargestellt wird[6]). Der Kalkstickstoff findet Verwendung als Düngemittel, da das Cyanamid in Berührung mit dem Ackerboden und wahrscheinlich unter Mitwirkung von Bakterien[7]) in Calciumcarbonat und Cyanamid und weiter in Ammoniak und Salpetersäure zerfällt[6]).

Essigsäure, Äthansäure.

Mol.-Gewicht 60,03.

Zusammensetzung: 39,96% C, 6,71% H, 53,33% O.

$$C_2H_4O_2 = CH_3COOH.$$

Vorkommen: Die Essigsäure ist in freiem Zustande und in Form ihrer Salze und Ester im Pflanzenreiche weit verbreitet. Sie wurde z. B. aufgefunden in den Früchten von Gingko biloba[8]), von Bassia latifolia[9]), im Safte des Sorghumstammes[10]) und von Cicer aerietinum[11]). In der Wurzel von Inula Helenium[11]). In Gras- und Baumblättern[12]). In allen diesen Fällen ist indes die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Essigsäure wenigstens teilweise während der Verarbeitung durch Säurewirkung aus Kohlenhydraten entstanden ist. Essigsäure findet sich ferner im Harn[13]), beim Menschen in Tagesmengen bis zu 8 mg, in der Galle[14]) und in den Faeces[15]). In der Milz und den Muskeln. Im Schweiß. In der sauren Milch[16]). Im Käse[17]). Im Lebertran. Bisweilen nach kohlenhydratreichen Mahlzeiten in Magensaft[18]). Im Braunkohlenteer[19]).

Bildung: Bei der trocknen Destillation des Holzes, der Stärke und des Zuckers[20]). Bei der Essigsäuregärung des Alkohols und der Kohlenhydrate, daher auch Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung der Kohlenhydrate unter dem Einfluß der Darmbakterien[21]). Die wichtigsten Gruppen von Erregern der Essigsäuregärung sind Bact. aceti, wozu die bei der

[1]) Stritt, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **62**, 169 [1909].
[2]) Stutzer u. Söll, Biochem. Zeitschr. **25**, 215 [1910].
[3]) Baumann u. Gergens, Archiv f. d. ges. Physiol. **12**, 213 [1876].
[4]) Jakobson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 369 [1892].
[5]) Lemoult, Annales de Chim. et de Phys. [7] **16**, 402 [1899].
[6]) Frank, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 835 [1906].
[7]) Kappel, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **22**, 281; **24**, 382 [1909]; **26**, 633 [1910].
[8]) Béchamp, Annales de Chim. et de Phys. [4] **1**, 288 [1864].
[9]) Heckel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 949 [1888].
[10]) Wiley u. Maxwell, Amer. Chem. Journ. **12**, 216 [1890].
[11]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 442 [1905].
[12]) Lieben, Monatshefte f. Chemie **19**, 333 [1898].
[13]) Thudichum, Jahresber. d. Chemie **1870**, 918. — v. Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 542 [1886].
[14]) Dogiel, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 509.
[15]) Brieger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1028 [1877].
[16]) Barthel, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **6**, 417 [1900].
[17]) Jensen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **13**, 161 [1905].
[18]) Hammarsten, Lehrbuch der physiol. Chemie 7. Aufl. 1910. S. 236.
[19]) Rosenthal, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 221 [1903].
[20]) Trillat, Chem. Centralbl. **1906**, I, 917.
[21]) Tappeiner, Zeitschr. f. Biol. **20**, 52 [1884]; **24**, 105 [1888].

Schnellessigfabrikation wirksame Art gehört, Bact. rancens, das bei der Entstehung des Bieressigs mitwirkt, Bact. Pasteurianum Hanson, ebenfalls im Bieressig und Bact. xylinum Brown, das selbst schon erhebliche Verluste an Essigsäure hervorruft[1]). Essigsäure bildet sich beim Abbau der Kohlenhydrate in den Muskeln[2]) und bei der Autolyse der Leber[3]). Bei der Fäulnis der Glutaminsäure[4]) und des Chitins[5]). Bei der Oxydation sauerstoffreicher organischer Verbindungen mit Salpetersäure oder Chromsäure, sowie beim Erhitzen von Kohlenhydraten mit Alkalien auf 100—250°[6]). Beim Ranzigwerden der Fette[7]). Bei der Streptokokkengärung des Fibrins[8]). Aus vielen organischen Säuren, wie Äpfel-, Wein-, Citronen-, Schleimsäure, durch Kalischmelze. Durch Verseifen von Methylcyanid. Aus Natriummethyl mit Kohlensäure und aus Natriummethylat mit Kohlenoxyd. Bei der Oxydation des Acetylens mit Chromsäure. Bei der elektrolytischen Oxydation des Äthylalkohols[9]).

Darstellung: Die reine Essigsäure des Handels wird fast ausschließlich aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes dargestellt. Die Ausbeute an Essigsäure ist bei Verwendung von Laubhölzern größer als bei Benutzung von Nadelhölzern[10]). Die wässerigen Anteile des Holzdestillates werden destilliert und die entweichenden Dämpfe durch Kalkmilch geleitet. Die resultierende Lösung von Calciumacetat wird eingeengt, wobei sich ein Teil der Verunreinigungen als Schaum absetzt. Das trockne Calciumacetat (Graukalk) wird mit konz. Schwefelsäure destilliert und durch wiederholte Destillation aus Kolonnenapparaten gereinigt. Das völlig wasserfreie Produkt kommt unter dem Namen Eisessig in den Handel.

Die verschiedenen Gärungsverfahren sind für die Darstellung reiner Essigsäure ohne Bedeutung, da sie nur 4- höchstens 10proz. Essigsäure liefern, die fast ausschließlich zu Speisezwecken verwandt wird. In Deutschland wird hauptsächlich das sog. Schnellessigverfahren ausgeführt, bei dem als Sauerstoffüberträger Mycoderma aceti verwandt und die zu vergärende alkoholische Lösung in innige Berührung mit einem raschen Luftstrom gebracht wird. Das Bacterium bedarf zu seiner Entwicklung des Ammoniaks, sowie der Phosphate des Calciums und Magnesiums. Sehr gefördert wird der Prozeß durch die Gegenwart fertiger Essigsäure.

Nach dem älteren sog. Orleansverfahren läßt man Wein mit Essig vermischt ungefähr acht Tage in mit Luftlöchern versehenen Fässern stehen.

Nachweis und Bestimmung: Essigsaure Salze geben beim Glühen mit arseniger Säure Kakodyloxyd, das an seinem Geruch leicht zu erkennen ist. Beim Erhitzen mit Kaliumäthylsulfat bildet sich Essigsäureäthylester, der ebenfalls durch den Geruch kenntlich ist. Eisenchlorid gibt mit essigsauren Salzen das blutrote Eisenacetat.

Die Bestimmung der Essigsäure erfolgt durch Titration gegen Phenolphthalein[11]). Essigsaure Salze werden zunächst mit Salzsäure destilliert[12]) und das Destillat titriert. Neben Mineralsäure läßt sich Essigsäure gegen Methylviolett titrieren[13]).

Trennung der Essigsäure von ihren Homologen: Aus einem Gemenge der niederen Fettsäuren beseitigt man zunächst die Propionsäure durch Ausfällen als basisches Bleisalz. Die Säuren aus den löslichen Bleisalzen führt man in die Zinksalze über. Beim Auslaugen mit heißem Alkohol bleibt das Zinkformiat zurück. Die alkoholische Lösung des essigsauren und buttersauren Zinks wird zur Trockne verdampft, mit Phosphorsäure destilliert, das Destillat mit Silbercarbonat gesättigt und das beim Eindampfen zunächst abgeschiedene buttersaure Silber abfiltriert. Die Methode hat den Fehler, daß beim Eindampfen der Lösung der Zinksalze Verluste an Säure eintreten[14]).

Die Trennung der niederen Fettsäuren mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Barytsalze in abs. Alkohol soll unzuverlässig sein[11]).

---

[1]) Beijerinck, Chem. Centralbl. **1899**, I, 854. — Hoyer, Chem. Centralbl. **1899**, I, 854.
[2]) Stoklasa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 667 [1905].
[3]) Magnus-Levy, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1902**, 365.
[4]) Ackermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 489 [1909].
[5]) Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 150 [1880].
[6]) Cross u. Bewan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, Ref. 594 [1893].
[7]) Skala, Chem. Centralbl. **1898**, I, 440.
[8]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1863 [1897].
[9]) Askenasy, Leiser u. Grünstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 846 [1909].
[10]) Senff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 65 [1885].
[11]) Haberlandt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 217 [1899].
[12]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **5**, 315 [1866]; **14**, 172 [1875].
[13]) Duchemin u. Criquebeuf, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1601.
[14]) Schütz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 17 [1900].

Falls neben Essigsäure nur Ameisensäure zugegen ist, kann man diese durch Kochen mit Chromsäure zerstören[1]). Zur Trennung der Essigsäure von Isovaleriansäure benutzt man die Unlöslichkeit des Natriumacetats in 99,5 proz. Aceton, in dem das isovaleriansaure Salz löslich ist[2]).

Physiologische Eigenschaften: Essigsäure steigert die Menge der mit dem Harn ausgeschiedenen flüchtigen Fettsäuren stärker als höhere Fettsäuren, aber in geringerem Maße als Ameisensäure[3]). Der Abbau der Essigsäure im Organismus erfolgt nicht über Oxalsäure[4]). Essigsäure als Fällungsmittel für Serumglobulin[5]). Verflüssigung von Bierhefe durch Essigsäuredampf[6]). Beeinflussung des Eiweißstoffwechsels beim Wiederkäuer durch Ammoniumacetat[7]). Paralysierender Einfluß der Essigsäure auf die alkoholische Gärung[8]). Tötliche Konzentration für Paramaecium[9]). Essigsäure riecht stechend und ätzt die Haut.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Essigsäure ist in reinem Zustande eine Flüssigkeit, die bei 118,1° (korr.)[10]) siedet. Siedep. 18,9° unter 10,5 mm Druck, 30,0° unter 20,5 mm Druck[11]). Dampfspannungskurve[12]). Unterhalb 16° erstarrt die Essigsäure zu glänzenden Krystallblättern, die bei + 16,67° schmelzen[13]). Spez. Gewicht 1,05430 (flüssig) bei 16,67° (Wasser von 16,67° = 1). Bezogen auf Wasser von 4° = 1: 1,05315. Die feste Säure besitzt bei 16,67° das spez. Gewicht 1,26585 bezogen auf Wasser von 4° = 1. Spezifisches Volumen bei 16,67° für die flüssige Säure 0,94953, für die feste 0,78998[1]). Spezifisches Volumen der Dämpfe von 0—321°[14]). Kritische Temperatur. Kritischer Druck[14]). Ausdehnung von 0—100° = 100 : 110[15]). Mittlere spezifische Wärme bei $t°—t_1° = 0{,}444 + 0{,}000709\ (t + t_1)$[16]). Spezifische Wärme der festen Säure bei —4,5° 0,315. Molekulare Schmelzwärme 2,629 Cal.[17]). Molekulare Verbrennungswärme 209,43 Cal.[18]). Latente Verdampfungswärme[19]). Spezifische Wärme der Dämpfe[20]). Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen[20]). Der Essigsäuredampf besitzt erst bei weit oberhalb des Siedepunktes liegenden Temperaturen seine normale Dichte. Kryoskopisches Verhalten[21]). Ebullioskopisches Verhalten[22]). Dissoziationskonstante $1{,}8 \cdot 10^{-6}$. Elektrische Leitfähigkeit[23]). Molekularattraktion[24]). Spezifische Zähigkeit[25]). Elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen[26]). Elektrische Leitfähigkeit der Lösung von Essigsäure in flüssigem Chlor- und Bromwasserstoff[27]). Dielektrizitätskonstante (fest) bei 2° 4,1, bei 20° 6,46[28]). Essigsäure als Ionisierungs-

[1]) Macnair, Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 398 [1888].
[2]) Chapman, The Analyst **24**, 114 [1898].
[3]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 383 [1882/83].
[4]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 57 [1907].
[5]) Huiskamp, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 394 [1905].
[6]) Herzog u. Hörth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 394 [1907].
[7]) Kellner, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1940.
[8]) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1907].
[9]) Barratt, Chem. Centralbl. **1904**, II, 839.
[10]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 214 [1871].
[11]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 35 [1894].
[12]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 591 [1898].
[13]) De Visser, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 115 [1893].
[14]) Young, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 620 [1910].
[15]) Thoerner, Chem. Centralbl. **1908**, I, 2002.
[16]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 322 [1886].
[17]) Du Forcrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 948 [1903].
[18]) Berthelot u. Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **27**, 318 [1892].
[19]) Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. **49**, 811 [1886].
[20]) Berthelot u. Ogier, Annales de Chim. et de Phys. [5] **30**, 400 [1883].
[21]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903]. — Meyer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **72**, 225 [1910]. — Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 129 [1907].
[22]) Baume u. Tsakalotos, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 377 [1907]. — Mameli, Chem. Centralbl. **1903**, II, 874.
[23]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 174 [1889]. — Barmwater, Zeitschr. f. physikal. Chemie **56**, 225 [1906].
[24]) Mills, Chem. Centralbl. **1909**, II, 2113.
[25]) Gartenmeister, Zeitschr. f. physikal. Chemie **6**, 529 [1890].
[26]) Noyes, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1324.
[27]) Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1416 [1907].
[28]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1898].

mittel[1]). Magnetische Rotation[2]). Absorptionsspektrum[3]). Verteilung der Essigsäure zwischen Wasser und Benzol[4]).

Spezifische Gewichte wässeriger Essigsäuren[5]).

Essigsäure %	Spezifisches Gewicht
100	1,055
90	1,071
80	1,075
70	1,073
60	1,069
50	1,062
40	1,052
30	1,041
20	1,028
10	1,014

Der Gehalt einer wässerigen Essigsäure kann, wie aus dieser Tabelle hervorgeht, nicht durch Messung des spez. Gewichtes bestimmt werden, man muß sich entweder der Titration bedienen oder den Gefrierpunkt ermitteln.

Gefrierpunkte wässeriger Essigsäuren[6]).

Wasser %	Gefrierpunkt °C	Wasser %	Gefrierpunkt °C
0	16,7	13,0	—0,2
1,0	14,8	15,3	—2,6
2,0	13,25	16,4	—3,9
2,9	11,95	17,4	—5,1
3,8	10,5	19,1	—7,4
4,8	9,4	24,6	—12,8
5,6	8,2	30,0	—18,1
6,5	7,1	36,6	—23,9
7,4	6,25	40,0	—26,6
8,3	5,3	44,1	—24,3
9,1	4,3	53,0	—19,3
9,9	3,6	61,7	—14,7
10,3	3,0	74,6	—9,0
10,8	2,7	90,1	—3,2

Spezifische Wärme der wässerigen Essigsäure[7]). Reaktionsfähigkeit in alkoholischer Lösung[8]). Esterifizierungskonstante[9]). Essigsäure ist hygroskopisch und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis. Dabei tritt Temperaturerhöhung und Kontraktion ein. Ein Hydrat der Essigsäure existiert indessen nicht. Die Dämpfe der Essigsäure brennen mit bläulicher Flamme. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kaliumacetat entsteht Wasserstoff, Kohlensäure, Äthan, Äthylen und Methylacetat[10]). Einwirkung der dunklen elektrischen

[1]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 157 [1906].
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 407 [1894].
[3]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 17 [1897].
[4]) Keane u. Narracott, Chem. Centralbl. **1909**, II, 2153.
[5]) Oudemans, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 750.
[6]) De Coppet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **16**, 275; **18**, 142 [1899]. — Dahms, Annales de Chim. et de Phys. [7] **18**, 140 [1899].
[7]) Lüdecking, Jahresber. d. Chemie **1886**, 216.
[8]) Petersen, Chem. Centralbl. **1906**, II, 228.
[9]) Prager, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1908 [1909]. — Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
[10]) Petersen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **33**, 108 [1900].

Entladung in Gegenwart von Stickstoff[1]). Essigsäure reduziert bei langem Kochen beträchtliche Mengen von Chromsäure zu Chromacetat[2]). Durch Kaliumpersulfat wird sie zum geringen Teil in Bernsteinsäure übergeführt[3]). Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 250—290° erhält man Zinkacetat, Wasserstoff, Kohlensäure, Aceton und Acetaldehyd[4]). Essigsäure bildet Additionsprodukte mit Chlorcalcium, Magnesiumbromid, Magnesiumjodid[5]) und Aluminiumchlorid[6]). Außerdem addiert sie sich in flüssiger schwefliger Säure an Kohlensuboxyd zu der Verbindung $C\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} - 2\,CH_3COOH$[7]). Kocht man Natriumacetat mit Sublimat in Alkohol, so erhält man eine Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$[8]).

Salze: Alle Acetate sind in Wasser löslich. Beim Glühen mit Natronkalk zerfallen sie in Kohlensäure und Methan. Lösungen essigsaurer Salze wirken in einer Konzentration von 0,5% und mehr schädigend auf Phanerogamen, nicht aber auf höhere Algen[9]). — $C_2H_3O_2NH_4$. Schmelzp. 112,5—114°[10]). Dicke Nadeln, äußerst löslich in Wasser. Geht bei der Destillation in ein Gemisch von saurem Salz und Acetamid über. Elektrische Leitfähigkeit[11]). — $C_2H_3O_2NH_4 + C_2H_4O_2$. Durch Umkrystallisieren des neutralen Acetats aus heißem Eisessig. Destilliert bei sehr niederem Druck unzersetzt. Schmelzp. 66—66,5°. Basische Ammoniumacetate[12]). — Hydroxylaminacetat. $C_2H_3O_2NH_3OH$. Prismen vom Schmelzp. 87 bis 88° aus abs. Alkohol[13]). — $C_2H_3O_2Li + H_2O$. Rhombische Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit[14]). — $C_2H_3O_2Li + C_2H_4O_2$. Schmelzp. 99°[15]). — $C_2H_3O_2Na + 3\,H_2O$. Monokline Säulen vom Schmelzp. 58°. Elektrische Leitfähigkeit[16]). Auf wässerigen Lösungen von Natriumacetat wachsen Schimmelpilze unter Bildung von Alkohol[17]). Das Natriumacetat löst sich in 1 T. Wasser von 13° und in $^1/_2$ T. Wasser von 41°. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. 1 T. löst sich bei 11° in 29,4 T. Alkohol von 90%, bei 8° in 29 T. 28,4 proz. Alkohols[18]). Wasserfreies Natriumacetat wird durch Erhitzen des geschmolzenen wasserhaltigen Salzes dargestellt. Grobblätterige krystallinische Masse. Schmelzp. 319° ohne Zersetzung. Löslich in 2,3 T. Wasser von 13°, in 46,94 T. 90 proz. Alkohols von 13°, in 47,17 T. 98,4 proz. Alkohols von 12°[18]). — $C_2H_3O_2Na + C_2H_4O_2$. Tesserale Krystalle. — $C_2H_3O_2Na + 2\,CH_3COOH$. Lange Nadeln. $C_2H_3O_2Na - C_2H_3O_2ONa - H_2O$[19]). Doppelsalze mit Natriumformiat[20]). — $C_2H_3O_2K$. Zerfließlich. Schmelzp. 292°. Löslich bei 2° in 0,53 T. Wasser bei 62° in 0,2 T., löslich in Alkohol. — $C_2H_3O_2K + C_2H_4O_2$. Schmelzp. 148°. — $C_2H_3O_2K + 2\,C_2H_4O_2$. Schmelzp. 112°. — $C_2H_2O_2Rb$. Blättchen. — Basisches Berylliumacetat $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$. Schmelzp. 283—284°. Siedep. 330—331° unter Zersetzung. Sublimiert leicht. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in abs. Alkohol und Chloroform[21]). Krystallisiert unverändert aus Chlorwasserstoffeisessig und Essigsäureanhydrid, geht aber bei 2stündigem Erhitzen mit 5—6 T. Eisessig auf 140° in das neutrale Acetat $(C_2H_3O_2)_2Be$ über[22]). $(C_2H_3O_2)_2Mg + 4\,H_2O$. Monokline Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit[23]). Das basische Magnesiumacetat (Sinodor)

[1]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 682 [1898].
[2]) Bassett, Chem. News **79**, 157 [1899].
[3]) Moritz u. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2534 [1899].
[4]) Mailhe, Chem.-Ztg. **33**, 242 [1909].
[5]) Menschutkin, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1482.
[6]) Walker u. Spencer, Chem. Centralbl. **1904**, II, 976.
[7]) Diels u. Lalin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3426 [1908].
[8]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 870 [1899].
[9]) Aso, Chem. Centralbl. **1906**, II, 532.
[10]) Reik, Monatshefte f. Chemie **23**, 1033 [1902].
[11]) Noyes, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1323.
[12]) Troost, Bulletin de la Soc. chim. [2] **38**, 184 [1882].
[13]) Lossen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 231 [1868].
[14]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 104 [1887].
[15]) Lescoeur, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 248 [1893].
[16]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 104 [1887].
[17]) Béchamp, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 438.
[18]) Schiavon, Gazzetta chimica ital. **32**, II, 532 [1902].
[19]) Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 824 [1894].
[20]) Lescoeur, Bulletin de la Soc. chim. [2] **23**, 260 [1875]. — Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1315 [1880].
[21]) Urbain u. Lacombe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 874 [1901]. — Parsons, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **40**, 419 [1904].
[22]) Steinmetz, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **54**, 219 [1907].
[23]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 531 [1887].

reagiert stark alkalisch und wirkt antiseptisch. — $(C_2H_3O_2)_2Ca + 2\,H_2O$. Leicht löslich in kaltem Wasser, in erwärmtem etwas schwerer. Das Minimum der Löslichkeit liegt bei 45° [1]. — $(C_2H_3O_2)_2Sr + {}^1/_2\,H_2O$. Krystallisiert in großer Kälte mit $4\,H_2O$. Löslichkeit in Wasser [2]. Saure Strontiumacetate [3]. $(C_2H_3O_2)_2Ba$. Aus Lösungen von 10° in monoklinen Krystallen mit $3\,H_2O$. Bei 24,7° entweichen 2 Mol. Wasser, bei 41° das dritte [4]. 100 g abs. Alkohols lösen 0,038 g wasserfreies Salz. — $(C_2H_3O_2)_2Zn + 3\,H_2O$. Monokline Krystalle vom Schmelzp. 235—237°. Sublimiert unter vermindertem Druck unzersetzt. — $(C_2H_3O_2)_2La + 3\,H_2O$. Nadeln. Das kolloidale basische Salz bildet eine Absorptionsverbindung mit Jod [5]. — $(C_2H_3O_2)_2Cd + 3\,H_2O$. Monokline Krystalle. Löslich in 133 T. Wasser von 12—15°. — $(C_2H_3O_2)_2Hg$. Tafeln, die sich in 1 T. kochenden Wassers, in 4 T. Wasser von 10° lösen. Löslich in Alkohol unter partieller Zersetzung. Wird durch Kochen mit Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt. Quecksilberacetat oxydiert ungesättigte Verbindung langsam bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Mercuroacetat [6]. $(C_2H_3O_2)_2Hg_2$. Löslich in 133 T. Wasser von 12°. — Aluminiumacetat. Das neutrale Aluminiumacetat ist nur in Lösungen bekannt. Es wird durch Umsetzen des Aluminiumsulfats mit Bleiacetat, Entfernen des Bleisulfats und sukzessive Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Bariumacetat gewonnen. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung unter Abscheidung einer voluminösen basischen Salzes. Auf diesem Verhalten beruht die Verwendung des Aluminiumacetats als Beize für Wolle und Kattun in der Färberei.

Basisches Aluminiumacetat $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$. Die Lösung wird hergestellt, indem man eine Lösung von Aluminiumsulfat in wässeriger Essigsäure 24 Stunden mit Calciumcarbonat stehen läßt und dann vom Calciumsulfat abfiltriert. Die 6—8 proz. Lösung ist unter dem Namen Liquor Aluminii acetici offizinell und eines der meist gebrauchten Desinfektionsmittel. Doppelsalze mit essigsauren Alkalien [7]. — $(C_2H_3O_2)_2Eb + 4\,H_2O$ [8]. $(C_2H_3O_2)_2Tb + 8\,H_2O$. Kleine durchsichtige abgestumpfte Krystalle [9]. — $(C_2H_3O_2)_3Tl$. Blättchen. — $C_2H_3O_2Tl + C_2H_4O_2$. Schmelzp. 64° [10]. — $(C_2H_3O_2)_2Dp$. Prismen. — $(C_2H_3O_2)_3Ce + 1^1/_2\,H_2O$ [11]. $Tl(OH)_2(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Säuren [12]. — Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, Saccharum Saturni. $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3\,H_2O$. Monokline Prismen oder Tafeln. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer. Schmelzp. 75°. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 80 proz. Alkohol, unlöslich in abs. Alkohol. Verliert das Wasser beim Stehen über Schwefelsäure, beim Erhitzen über 100° und beim Behandeln mit viel abs. Alkohol. Das wasserfreie Salz schmilzt oberhalb 200° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Bleizuckerlösung schmeckt widrig süß und wirkt giftig. Nach Eingabe von Bleiacetat ist im Harn und Schweiß Blei nachweisbar [13]. Bleiacetat ist ein viel benutztes Fällungsmittel für organische Säuren, Eiweißkörper u. a.

Basische Bleiacetate $(C_2H_3O_2)_2Pb + PbO + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_2H_3O_2)_2Pb, 2\,PbO$. Durch Behandlung der Lösung des neutralen Bleiacetats mit überschüssigem Bleioxyd oder durch Eingießen einer Bleizuckerlösung in Ammoniak. Löslich in 20 T. Wasser von 18°, in $5^1/_2$ T. Wasser von 100°.

Der offizinelle Bleiessig, Acetum Saturni ist die wässerige Lösung eines Gemisches der beiden basischen Salze und wird durch Auflösen von Bleiglätte in Bleizuckerlösung dargestellt. Bleitetreacetat $(C_2H_3O_2)_4Pb$ entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Bleizucker in heißem Eisessig [14]. Monokline Nadeln, die bei 175° zu schmelzen beginnen. Unzersetzt löslich in Eisessig und Chloroform. — $(C_2H_3O_2)_2Sn$. Dünne, weiße Nadeln, die bei 170° erweichen und bei 181—182° schmelzen. Siedep. 238—240°. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure [15].

[1]) Lumsden, Journ. Chem. Soc. **81**, 356 [1902].
[2]) Krasnicki, Monatshefte f. Chemie **8**, 600 [1887].
[3]) Villiers, Bulletin de la Soc. chim. [2] **30**, 176 [1878].
[4]) Walker u. Fyffe, Journ. Chem. Soc. **83**, 173 [1903].
[5]) Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 719 [1904].
[6]) Balbiano u. Paolini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2994 [1902].
[7]) Athenstedt, Chem. Centralbl. **1898**, I, 540.
[8]) Cleve, Jahresber. d. Chemie **1880**, 305.
[9]) Potratz, Chem. Centralbl. **1905**, II, 443.
[10]) Lescoeur, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 249 [1893].
[11]) Wolff, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **45**, 107 [1905].
[12]) Haber, Monatshefte f. Chemie **18**, 690 [1897].
[13]) Diesselhorst, Berl. klin. Wochenschr. **45**, 1404 [1908].
[14]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 675, 891, 1664 [1903].
[15]) Colonna, Gazzetta chimica ital. **35**, II, 224 [1895].

— $(C_2R_3O_2)_3Di + 4\,H_2O$. Große Krystalle. — $(C_2H_3O_2)_3Bi$. Weiße tafelförmige Krystalle, die sich beim Erhitzen zersetzen[1]). — $C_2H_3O_2BiO$. Atlasglänzende Blättchen. — $(C_2H_3O_2)_3Cr + 5\,H_2O$. Graulila Krystallpulver. Geht beim Stehen der wässerigen Lösung in Chromdiessigsäure[2]) über, die sich allmählich weiter verändert. — $(UrO_2)(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, neigt zur Bildung von Doppelsalzen. — $(C_2H_3O_2)_2Mn + 4\,H_2O$. Monokline Krystalle. Aus der wässerigen Lösung wird durch Chlor und Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt. — $(C_2H_3O_2)_3Mn + 2\,H_2O$[3]). — $(C_2H_3O_2)_2Fe + 4\,H_2O$. Monokline Krystalle. $(C_2H_3O_2)_3Fe + 2\,H_2O$. Dunkelrote Blättchen, die an der Luft zu einem gelben Pulver zerfallen. Eine salzhaltige Lösung des Eisenacetats zersetzt sich beim Kochen quantitativ unter Abscheidung des Eisens als Oxydhydrat. (Trennung des Eisens von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt.) — $(C_2H_3O_2)_2Ni + 4H_2O$. Monokline Krystalle. — $C_2H_3O_2)_3Ni$[4]). $(C_2H_3O_2)_2Co + 4\,H_2O$. Monokline Krystalle. — $(C_2H_3O_2)_3Rh + 2^1/_2\,H_2O$[5]). CH_3COOCu. Mikroskopische Tafeln mit rechteckigem Umriß. Färbt sich an der Luft sofort gelb unter Abscheidung von Kupferoxydul[6]). — $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$. Blaugrüne monokline Säulen. Löslich in 13,4 T. kalten, und in 5 T. kochenden Wassers. Löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 150—160°. Basische Kupfersalze. Durch Auflösung von Kupfer in Essigsäure bei Luftzutritt erhält man ein Gemisch basischer Kupferacetate, das unter dem Namen Grünspan bekannt ist. — $C_2H_3O_2Ag$. Glänzende Nadeln aus kochendem Wasser. 100 T. Wasser von 10° lösen 0,8745 T., bei 20° 1,0371 T., bei 80° 2,5171 T. Salz[7]).

Derivate: Siedepunkte[8]) und Ausdehnungskoeffizienten[9]) der Ester. Capillaritätskonstanten beim Siedepunkt[10]). Bildungsgeschwindigkeit verschiedener Ester[11]).

Methylacetat CH_3COOCH_3. Mol.-Gewicht 74,05. Zusammensetzung: 48,61% C, 8,10% H, 43,29% O. Im rohen Holzgeist. Methylacetat besitzt toxische Wirkung und verursacht komaartige Zustände[12]). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 57,5° bei 760 mm, Schmelzp. —101,2°. Spez. Gewicht 0,9643 bei 0°. Volumen bei $t°$: $1 + 0{,}0012785\,t + 0{,}0_5 49742\,t^2 - 0{,}0_7 74974\,t^3$[13]). Kritische Temperatur 233,7°. Kritischer Druck 46,29 Atm. Dampftension und Mol.-Volumen bei verschiedenen Temperaturen[14]). Spezifisches Volumen der Dämpfe[15]). Latente Verdampfungswärme 113,86 Cal.[16]). Molekulare Verbrennungswärme 899,240[17]). Elektrische Leitfähigkeit[18]). Dielektrizitätskonstante 7,03 bei 20°[19]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[20]). Absorptionsspektrum[21]). Das Methylformiat löst sich in 3 T. Wasser von 20°. Durch Chlor wird in der Kälte zunächst das alkoholische Methyl angegriffen, bei sehr energischem Chlorieren im Sonnenlichte erhält man schließlich die Verbindung $C_3O_2Cl_6$. Brom wirkt in der Kälte nicht ein. Natrium kondensiert den Ester zu Acetessigsäuremethylester. Methylacetat bildet eine Verbindung mit Gombergs „Triphenylmethyl“[22]).

Äthylacetat, Essigester. $CH_3COOC_2H_5$. Wurde beim Schimmeln von mit Rohrzucker gesättigtem Blut in kleiner Menge erhalten[23]). Spaltung durch Ricin und Abrin[24]), durch

[1]) Colonna, Gazzetta chimica ital. **35**, II, 224 [1895].
[2]) Recoura, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 158, 208, 288 [1899].
[3]) Christensen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 14 [1883].
[4]) Benedikt, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 171 [1906].
[5]) Claus, Jahresber. d. Chemie **1860**, 213.
[6]) Ramberg, Zeitschr. f. physikal. Chemie **69**, 512 [1909].
[7]) Raupenstrauch, Monatshefte f. Chemie **6**, 585 [1885].
[8]) Schumann, Poggend. Annalen d. Physik [2] **12**, 4 [1881].
[9]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 312 [1883].
[10]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 76 [1884].
[11]) Michael u. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1909].
[12]) Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 127 [1901].
[13]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 256 [1886].
[14]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1210 [1893].
[15]) Young, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 620 [1910].
[16]) Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 790 [1893].
[17]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 203.
[18]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 159 [1894].
[19]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[20]) Richards u. Matthews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 452 [1908].
[21]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
[22]) Gomberg u. Cone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1335 [1905].
[23]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 316 [1899].
[24]) Braun u. Behrend, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1900 [1903].

Pankreasferment[1]). Kritische Konzentration bei der Hämolyse[2]). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 77,1° bei 760 mm. Schmelzp. —83,8°[3]). Spez. Gewicht 0,92388 bei 0°. Latente Verdampfungswärme 102,14 Cal.[4]). Kritische Temperatur 250,1°. Kritischer Druck 38,00 Atm. Dampfspannungskurve und Mol.-Volumen bei verschiedenen Temperaturen[5]). Molekularbrechungsvermögen[6]). Absorptionsspektrum[7]). Elektrische Leitfähigkeit[8]). Dielektrizitätskonstante 5,85 bei 20°[9]). Magnetisches Verhalten[10]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[11]). Molekularattraktion[12]). Spezifisches Volumen der Dämpfe[13]). Verseifungsgeschwindigkeit[14]). Temperaturkoeffizient der Verseifungsgeschwindigkeit[15]).

Eine volumetrische Bestimmungsmethode des Äthylacetats gründet sich darauf, daß es durch Oxydation mit Kaliumbichromat in 2 Mol. Essigsäure übergeführt wird[16]). Das Äthylacetat addiert Halogenwasserstoffe[17]), Chlorcalcium[18]), Brom[19]), „Triphenylmethyl"[20]). Essigester wird bei 200° von Kalk völlig absorbiert. Beim Erhitzen des Produkts auf 250 bis 280° entsteht unter anderem Buttersäure. Durch Einwirkung von Natrium wird der Ester in Acetessigsäureäthylester übergeführt. Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht Bromäthyl und Bromessigsäure, aber keine merkliche Menge Bromessigester[21]).

Normalpropylacetat $CH_3COOC_3H_7$. Siedep. 100,8° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,9003 bei 0°, 0,8992 bei 15°. Kritische Temperatur 276,2°. Kritischer Druck 33,16 Atm. Dampftension und Mol.-Volumen bei verschiedenen Temperaturen[22]). Spezifisches Volumen der Dämpfe[13]). Elektrische Leitfähigkeit[23]). Dielektrizitätskonstante 5,65[9]) bei 19°. Kritische Konzentration bei der Hämolyse[2]). 1 T. löst sich bei 16° in 60 Vol.-Teilen Wasser.

Isopropylacetat $CH_3COOCH(CH_3)_2$. Siedep. 88—91° bei 734 mm. Spez. Gewicht 0,9196 bei 0°. Spezifische Zähigkeit[24]).

Normalbutylacetat $CH_3COOC_4H_9$. Siedep. 125,1° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,9000 bei 0°, 0,8817 bei 20°[25]). Volumen bei $t°$ $1 + 0{,}0011065\,t + 0{,}0_42035\,t^2 + 0{,}0_83211\,t^3$. Dielektrizitätskonstante 5,00 bei 19°[9]).

Isobutylacetat $CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 116,3° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,89205 bei 0°. Absorptionsspektrum[7]). Elektrische Leitfähigkeit[23]). Dielektrizitätskonstante 5,27 bei 19,5°[9]). Kritische Temperatur 295,8°[26]).

Sekundäres Butylacetat $CH_3COOCH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$. Siedep. 111—113°. Spez. Gewicht 0,892 bei 0°[27]).

Trimethylcarbinolacetat $CH_3COOC(CH_3)_3$. Siedep. 96°[28]).

---

[1]) Morel u. Terroine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 236 [1903].
[2]) Van de Velde, Chem. Centralbl. **1908**, I, 204.
[3]) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899].
[4]) Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 790 [1893].
[5]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1216 [1893].
[6]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 276 [1893].
[7]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas. **16**, 1 [1897].
[8]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 161 [1894].
[9]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[10]) Pascal, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 1060 [1909].
[11]) Richards u. Matthews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 452 [1908].
[12]) Mills, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1019.
[13]) Young, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 620 [1910].
[14]) Quartaroli, Gazzetta chimica ital. **34**, I, 505 [1904].
[15]) Trautz u. Volkmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 53 [1900].
[16]) Kuriloff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 74 [1897].
[17]) Mac Timosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 588 [1906].
[18]) Menschutkin, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1716.
[19]) Schützenberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 71 [1873].
[20]) Gomberg u. Cone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1335 [1905].
[21]) Eppstein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 689 [1897].
[22]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1223 [1893].
[23]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 166 [1894].
[24]) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 686 [1881].
[25]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 170 [1871].
[26]) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2463 [1882].
[27]) Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 112 [1869].
[28]) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 7 [1867].

Normalamylacetat $CH_3COOC_5H_{11}$. Siedep. 148,4 bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,8963 bei 0°, 0,8792 bei 20°[1]). Volumen bei t°[2]).

Isoamylacetat $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 138,5—139 bei 758,6 mm. Spez. Gewicht 0,8837 bei 0°, 0,8762 bei 15°. Absorptionsspektrum[3]). Elektrische Leitfähigkeit[4]). Dielektrizitätskonstante 4,79 bei 19°[5]). Verbrennungswärme pro Gramm 8,02 Cal.[6]).

Trimethyläthylacetat $CH_3CO_2CH_2C(CH_3)_3$. Siedep. 125°[7]).

Acetat des l-Methylaethylcarbincarbinols ($[\alpha]_D = -4{,}4°$) $CH_3CO_2CH_2CH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$. Siedep. 141,2—142°. Spez. Gewicht 0,880° bei 12,5°[8]). Brechungsindex für Natriumlicht 1,4012 bei 20°[9]). Spezifische Drehung +3,35° bei 12,5°[8]), +2,53° bei 20°[9]).

Methylpropylcarbinolacetat $CH_3CO_2CH\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$. Siedep. 133—135°. Spez. Gewicht 0,9222 bei 0°[10]).

Methylisopropylcarbinolacetat $CH_3CO_2CH\begin{matrix}CH_3\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$. Siedep. 125°[11]).

Diäthylcarbinolacetat $CH_3CO_2CH(C_2H_5)_2$. Siedep. 132 bei 741 mm. Spez. Gewicht 0,909 bei 0°[12]).

Dimethyläthylcarbinolacetat $CH_3CO_2C\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Siedep. 124—124,5 bei 740 mm. Spez. Gewicht 0,8909 bei 0°[13]).

Normalhexylacetat $CH_3CO_2C_6H_{13}$. Siedep. 169—170° bei 760 mm[14]). Spez. Gewicht 0,8902 bei 0°. Volumen bei t°[15]).

Isomere Hexylacetate.[16]) **Normalheptylacetat** $CH_3CO_2C_7H_{15}$. Siedep. 191,5 bei 758,5 mm. Spez. Gewicht 0,8891 bei 0°. Ausdehnung[15]).

Isomere Heptylacetate.[17]) **Normaloctylacetat.** Mol.-Gewicht 172,16. Zusammensetzung: 69,70% C, 11,71% H, 18,59% O. Bildet den Hauptbestandteil des Öles von Heracleum giganteum[18]). Siedep. 210°. Spez. Gewicht 0,8897 bei 0°. Ausdehnung[15]). Isomere Octylacetate[19]).

Nonylacetate.[20]) **Normaldecylacetat** $CH_3CO_2C_{10}H_{21}$. Bildet sich beim Behandeln von Caprinaldehyd mit Zink und Eisessig. Siedep. 125—126° bei 15 mm. Erstarrt in der Kälte krystallinisch[12]).

[1]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 74 [1871].
[2]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 260 [1884].
[3]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1899].
[4]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 166 [1894].
[5]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[6]) Rosenheim, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1572.
[7]) Tissier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 558 [1891].
[8]) Hardin u. Sikorsky, Chem. Centralbl. **1908**, I, 2143.
[9]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 280 [1896].
[10]) Wurtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 132 [1864].
[11]) Wurtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 367 [1864].
[12]) Wagner u. Saytzew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 368 [1875].
[13]) Flawitzky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 348 [1876].
[14]) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 197 [1872].
[15]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 266 [1884].
[16]) Erlenmeyer u. Wanklyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 150 [1865]. — Silva, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 147 [1873]. — Kuwschinow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 193 [1876]. — Reformatzky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 343 [1887].
[17]) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 315 [1863]; **188**, 254 [1877]. — Rohn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 312 [1878]. — Wagner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 287 [1884]. — Baratajew u. Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 465 [1886]. — Ustinow u. Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 470 [1886]. — Sokolow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 432 [1889]. — Puletajew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1311 [1891].
[18]) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 2 [1869].
[19]) Sokolow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 441 [1889]. — Bonis, Jahresber. d. Chemie **1855**, 526. — Clermont, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 492. — Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 529. — Gortalow u. Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 205 [1886].
[20]) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 529. — Lourenço u. Aguiar, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 404. — Wagner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 307 [1884]. — Saytzew u. Tschebotarew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 199 [1886].
[21]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1717 [1883].

Isomere Decylacetate.[1]) **Normaldodecylacetat** $CH_3CO_2C_{12}H_{25}$. Durch Reduktion von Laurinaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig. Leicht erstarrende Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 150,5—151,5° siedet[2]).

Normaltetradecylacetat $CH_3CO_2C_{14}H_{29}$. Aus Myristinaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig. Schmelzp 12—13°. Siedep. 175,5—176,5° unter 15 mm Druck[3]).

Pentadecylacetat $CH_3CO_2C_{15}H_{31}$. Wachsartig. Schmelzp. 10—11°[4]).

Cetylacetat $CH_3CO_2C_{16}H_{33}$. Schmelzp. 22—23°. Siedep. 199,5—200,5° bei 15 mm[5]). Spez. Gewicht 0,858 bei 20°[6]). Molekulare Verbrennungswärme 2720,3 Cal.[7]).

Octadecylacetat $CH_3COOC_{18}H_{37}$. Schmelzp. 31°. Siedep. 222—223° bei 15 mm Druck[5]).

Cerylacetat $CH_3COOC_{27}H_{55}$. Aus Cerylalkohol und Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 65°[8]).

Myricylacetat $CH_3COOC_{30}H_{61}$. Schmelzp. 73°[9]).

Allylacetat $CH_3COOC_3H_5$. Siedep. 103—104° bei 733 mm[10]). Spez. Gewicht 0,9376 bei 0°. Molekulare Verbrennungswärme 655,8 Cal.[11]). Wahre spez. Wärme bei t° 0,4305 + 0,00088 · t[12]).

Crotylacetat $CH_3COOC_4H_7$. Siedep. 128—129°. Spez. Gewicht 0,9338 bei 0°. Schwer löslich in Wasser[13]).

Allylcarbinolacetat $CH_3COOCH_2C_3H_5$. Siedep. 125° bei 750 mm. Spez. Gewicht 0,934 bei 0°[14]).

Isopropenylcarbinolacetat $CH_3COOCH_2CH:CHCH_3$. Siedep. 120°[15]).

Pentenylacetate.[16]) **Propargylacetat** $CH_3COOC_3H_3$. Siedep. 124—125°. Spez. Gewicht 1,0052 bei 20°. Brechungsindex[17]).

Äthylenglykolmonoacetat $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OCOCH_3\end{matrix}$. Siedep. 182°. Mischt sich mit Wasser. Entsteht, wenn auf 1 Mol. Äthylenbromid 2 Mol. Kaliumacetat in Gegenwart von verdünntem Alkohol einwirken[18]).

Äthylenglykoldiacetat $\begin{matrix}CH_2OCOCH_3\\|\\CH_2OCOCH_3\end{matrix}$. Bildet sich bei 35stündigem Kochen von 74 g Äthylenbromid mit 80 g Natriumacetat und 200 g Eisessig[19]). Siedep. 186—187°. Spez. Gewicht 1,128 bei 0°. Löslich in 7 T. Wasser.

Propylenglykoldiacetat $CH_3CH_2(OCOCH_3)CH_2OCOCH_3$. Aus Allylacetat und Eisessig bei 280°[20]). Siedep. 186°. Spez. Gewicht 1,100 bei 0°. Löslich in 10 T. Wasser[21]).

Trimethylenglykoldiacetat $CH_2(OCOCH_3)CH_2CH_2(OCOCH_3)$. Siedep. 209—210° (korr.). Spez. Gewicht 1,07 bei 19°. Löslich in 8—10 Volumteilen Wasser[22]).

---

[1]) Borodin, Jahresber. d. Chemie **1864**, 338. — Lourenço u. Aguiar, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 404. — Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1003 [1899].

[2]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1719 [1883].

[3]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1720 [1883].

[4]) Panicz, Monatshefte f. Chemie **15**, 13 [1894].

[5]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1721 [1883].

[6]) Dollfus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 284 [1864].

[7]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 421 [1892].

[8]) Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1418 [1897].

[9]) Gascard, Privatmitteilung an die Beilstein-Redaktion.

[10]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 179 [1880].

[11]) Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [6] **8**, 132 [1886].

[12]) Schiff, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 386 [1887].

[13]) Charon, Annales de Chim. et de Phys. [7] **17**, 249 [1899].

[14]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2437 [1894].

[15]) Scheschukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 502 [1884].

[16]) Wagner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 321 [1884]. — Réboul, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 174. — Demjanow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 671 [1893]. — Wagner u. Kuwschinow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2434 [1894].

[17]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 218 [1880].

[18]) Atkinson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 232 [1859].

[19]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 577 [1888].

[20]) Béhal u. Desgrez, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 463 [1892].

[21]) Wurtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **55**, 451 [1859].

[22]) Réboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 497 [1878].

Trimethyläthylenglykoldiacetat $\begin{matrix}(CH_3)_2COCOCH_3\\ |\\ CH_3—CHOCOCH_3\end{matrix}$. Siedep. 205—210° [1]).

Glykoldiacetat des Butylen aus Gärungsbutylalkohol, $C_4H_8(OCOCH_3)_2$. Siedep. 200° [2]).

β-Butylenglykoldiacetat $C_4H_8(OCOCH_3)_2$. Siedep. 208,5°. Spez. Gewicht 1,0555 [3]).

Hexylenglykoldiacetat $C_6H_{12}(OCOCH_3)_2$. Siedep. 215—220°. Spez. Gewicht 1,014 bei 0° [4]).

Pinakondiacetat $\begin{matrix}(CH_3)_2C—OCOCH_3\\ |\\ (CH_3)_2C—OCOCH_3\end{matrix}$. Krystalle vom Schmelzp. 65°, mischbar mit Alkohol [5]).

Normaldecylenglykoldiacetat $C_{10}H_{20}(OCOCH_3)_2$. Siedep. 152° bei 14 mm [6]).

Cetendiacetat $C_{16}H_{32}(OCOCH_3)_2$. Glänzende Blättchen. Schmelzp. 55—56° [7]).

Coceryldiacetat $C_{30}H_{60}(OCOCH_3)_2$. Krystallflocken. Schmelzp. 48—50° [8]).

Acetolacetat $CH_3COOCH_2COCH_3$. Siedep. 172° bei 760 mm. Spez. Gewicht 1,0530 bei 11°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4197 bei 11° [9]). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Butindiacetat $C_4H_6(OCOCH_3)_2$. Siedep. 202—203°, unter 20 mm 110° [10]).

Heptinglykoldiacetat $C_7H_{12}(OCOCH_3)_2$. Tafeln vom Schmelzp. 68,5° [11]).

Monoacetin $C_3H_5(OH)_2(OCOCH_3)$. Darstellung der Glyceride der Essigsäure: 20 g reines entwässertes Glycerin werden mit 500 g Eisessig 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, 150 g Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und durch frischen Eisessig ersetzt. Nachdem von neuem 16 Stunden lang gekocht worden ist, destilliert man den Eisessig im Vakuum ab, nimmt den Rückstand mit den gleichen Volumen Wasser auf und schüttelt mehrfach mit Äther aus. Das Monoacetin bleibt im Wasser zurück. Die ätherische Lösung wird vom Äther befreit, in Benzol aufgenommen und mehrfach mit Wasser geschüttelt. Das Benzol enthält Triacetin, das Wasser Diacetin [12]). Das Monoacetin ist eine dicke, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 130—132° unter 2—3 mm Druck. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, bei Gegenwart von Wasser fast unlöslich in Benzol. Verseifungsgeschwindigkeit [13]). Monoacetin besitzt narkotische Wirkung.

Diacetin $C_3H_5(OH)(OCOCH_3)_2$. Farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit. Siedep. 175—176° unter 40 mm Druck. Spez. Gewicht 1,1788 bei 15° (Wasser von 15° — 1). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verteilung zwischen Wasser und Äther und zwischen Wasser und Benzol [14]). Besitzt narkotische Wirkung.

Triacetin $C_3H_5(OCOCH_3)_3$. Darstellung siehe unter Monoacetin. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 172—172,5° unter 40 mm Druck. Spez. Gewicht 1,1606. bei 15° (Wasser von 15 1). Elektrische Leitfähigkeit [15]). Verseifungsgeschwindigkeit [16]). Durch Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wird das Triacetin in αα- Dichlor- resp. αα-Dibromacetin umgewandelt [17]). Triacetin dient oft zur Verfälschung von Fetten, da es die Reichert-Meißlsche Zahl und die Verseifungszahl hinaufsetzt. Ein solcher Zusatz ist kenntlich an dem starken Absinken der genannten Zahlen nach 1stündigem Kochen des zu untersuchenden Fettes mit der 5fachen Menge Alkohol und der 5fachen Menge Wasser [18]). Triacetin besitzt trotz der

[1]) Wurtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **55**, 462 [1859]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **31**, 363 [1879].
[2]) Wurtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **55**, 451 [1859].
[3]) Réboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 497 [1878].
[4]) Wurtz, Annales de Chim. et de Phys. [4] **3**, 180 [1864].
[5]) Couturier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **26**, 455 [1892].
[6]) Grosjean, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 479 [1892].
[7]) Krafft u. Grosjean, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2353 [1890].
[8]) Liebermann u. Bergami, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 960 [1887].
[9]) Kling, Annales de Chim. et de Phys. [8] **5**, 479 [1905].
[10]) Henninger, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 214 [1886].
[11]) Morris, Journ. Chem. Soc. **41**, 178 [1882].
[12]) Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 418 [1897].
[13]) Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 117 [1898].
[14]) Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 418 [1897]; **57**, 117 [1898].
[15]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 168 [1894].
[16]) Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 429 [1897]; **57**, 118 [1898]. — Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 485 [1907].
[17]) De la Aceña, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 867 [1904].
[18]) Fincke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 666 [1909].

Indifferenz der Komponenten toxische Eigenschaften. Es tötet Frösche und Kaninchen. Bei Menschen ruft es Schwächegefühl und Schweißausbruch hervor. Außerdem wirkt es narkotisch[1]). Reines Triacetin wird vom Ferment des Ricinussamens schwer angegriffen[2]). Verhalten gegen Lipase[3]).

Erythrittetraacetat $C_4H_6(OCOCH_3)_4$. Schmelzp. 85°[4]).

Acetate des Querzits. Der Querzit bildet ein Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentaacetat, die nur schwer oder gar nicht krystallisieren[5]).

Mannithexaacetat $C_6H_8(OCOCH_3)_6$. Rhombische Krystalle aus Eisessig. Schmelzp. 119°. Sublimiert im Kohlensäurestrom. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol[6]).

Mannitantetraacetat $C_6H_8O(OCOCH_3)_4$. Halbfest.

Mannitandiacetat $C_6H_8O_2(OCOCH_3)_2$. Bitterer Sirup.

Isomannidmonoacetat $C_6H_9O_3(OCOCH_3)$. Siedep. 185—187° bei 25 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

Isomanniddiacetat $C_6H_8O_2(OCOCH_3)_2$. Zähe Flüssigkeit. Siedep. 197—198° bei 28 mm.

Dulcitdiacetat $C_6H_{12}O_4(OCOCH_3)_2$. Feine Tafeln aus Wasser. Schmelzp. 175°[7]).

Dulcitandiacetat $C_6H_{10}O_5(COCH_3)_4$. Sehr zähflüssige Masse, die mit der Zeit krystallisiert.

Dulcitantetraacetat $C_6H_8O_5(COCH_3)_4$. Weiches Harz von intensiv bitterem Geschmack.

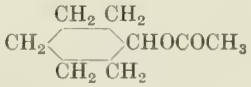
Dulcitpentaacetat $C_6H_9O(OCOCH_3)_5$. Nadeln vom Schmelzp. 173° (korr.).

Dulcithexaacetat. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 171° (korr.)[7]).

Sorbithexaacetat $C_6H_8(OCOCH_3)_6$. Sirup[8]).

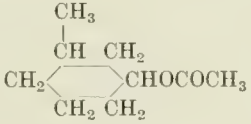
Perseitheptaacetat $C_7H_9(OCOCH_3)_7$. Krystallpulver vom Schmelzp. 119°. Unlöslich in Wasser[9]).

Cyclohexanolacetat



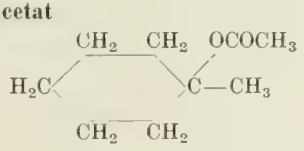
Öl vom Siedep. 175—177° (korr.)[10]).

1-Methylcyclohexanol-3-acetat



Siedep. 193—194° unter 754 mm Druck[11]).

1-Methylcyclohexanol-1-acetat



Siedep. 176° bei 760 mm[12]).

---

[1]) Fränkel, Arzneimittelsynthese. 2. Aufl. 1906. S. 59.

[2]) Connstein, Heyer u. Wartenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3998 [1902].

[3]) Taylor, Journ. of biol. Chemistry **2**, 87 [1906].

[4]) Griner, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 219 [1893].

[5]) Prunier, Annales de Chim. et de Phys. [5] **15**, 40 [1878]. — Homann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 288 [1878].

[6]) Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [4] **27**, 158 [1872].

[7]) Rayman, Bulletin de la Soc. chim. [2] **47**, 673 [1887].

[8]) Vincent u. Delachanal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 24 [1890].

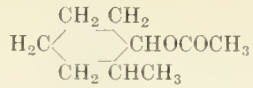
[9]) Maquenne, Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 12 [1890].

[10]) v. Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 99 [1894].

[11]) Knoevenagel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **297**, 152 [1897].

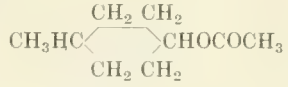
[12]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1323 [1904].

1-Methylcyclohexanol-2-acetat



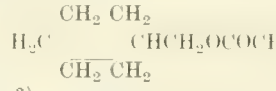
Siedep. 181,5—182,5°. Spez. Gewicht 0,968 bei 0° [1].

1-Methylcyclohexanolacetat



Farblose Flüssigkeit von fenchelartigem Geruch. Siedep. 186,5°. Spez. Gewicht 0,962 bei 0° [1].

Cyclohexylcarbinolacetat



Siedep. 199—201° unter 740 mm [2].

Phenylacetat $C_6H_5OCOCH_3$. Siedep. 196,7°. Spez. Gewicht 1,0906 bei 4°. Magnetisches Drehungsvermögen 12,95 bei 15,9° [3]. Dielektrizitätskonstante 5,29 bei 19° [4].

Benzylacetat $C_6H_5CH_2OCOCH_3$. Mol.-Gewicht 166,08. Zusammensetzung: 72,03% C, 6,66% H, 21,31% O. Hauptbestandteil des Jasminblütenöls [5]. Bestimmung im Jasminblütenöl [5]. Darstellung durch 20—30stündiges Kochen von 150 g Benzylchlorid mit 110 g entwässertem Kaliumacetat und 200 g Eisessig [6]. Siedep. 206°. Spez. Gewicht 1,0570 bei 16,5° [7].

p-Kresylacetat $CH_3COOC_6H_4CH_3$. Siedep. 213° bei 734 mm. Spez. Gewicht 1,0657 bei 0° [8].

α-Naphthylacetat $CH_3COOC_{10}H_7$. Breite Nadeln oder Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 46°. Leicht löslich in Alkohol und Äther [9].

β-Naphthylacetat $CH_3COOC_{10}H_7$. Kleine Nadeln, die bei 70° schmelzen [9].

Acetylfluorid CH_3COF. Wird aus Acetylchlorid mit Zinkfluorid [10]) oder durch Einleiten von trocknem Fluorwasserstoff in stark gekühltes Essigsäureanhydrid [11]) dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 20,8 bei 770 mm. Weniger reaktionsfähig als Acetylchlorid. Spez. Gewicht 1,0369 bei 0°.

Acetylchlorid CH_3COCl. Man gibt in der Kälte 80 g Phosphortrichlorid zu 100 g Eisessig, erwärmt gelinde, bis die Salzsäureentwicklung aufhört und destilliert aus dem Wasserbade, wobei man die Vorlage durch einen Chlorcalciumverschluß gegen die Luftfeuchtigkeit schützt. Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Siedep. 50,9° (korr.). Spez. Gewicht 1,13773 bei 0° [12]. Dielektrizitätskonstante 15,4 bei 18° [13]. Acetylchlorid als Ionisierungsmittel [14]). Magnetisches Verhalten [15]). Acetylchlorid zersetzt sich mit Wasser stürmisch in Essigsäure und Salzsäure. Mit Aluminiumchlorid bildet es eine Verbindung $C_6H_7O_3Cl_4Al$, bei deren Zersetzung mit Wasser als Hauptprodukt Acetylaceton entsteht [16]).

---

[1]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 351 [1905].
[2]) Jaworsky u. Borgmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4865 [1907].
[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1238 [1896].
[4]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[5]) Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 565 [1899]; **33**, 1588 [1900].
[6]) Seelig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 157 [1889]. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 577 [1888].
[7]) Conrad u. Hodgkinson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 320 [1878].
[8]) Orndorff, Amer. Chem. Journ. **10**, 352 [1888].
[9]) Graebe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 150 [1881]. — Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1602 [1881].
[10]) Meslans, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 405 [1894].
[11]) Colson, Annales de Chim. et de Phys. [7] **12**, 255 [1897].
[12]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 188 [1880].
[13]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[14]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 165 [1906].
[15]) Pascal, Chem. Centralbl. **1910**, I, 247.
[16]) Combes, Annales de Chim. et de Phys. [3] **12**, 204 [1887].

Acetylbromid CH_3COBr. Zu 15 T. Eisessig und 1 T. rotem Phosphor werden unter Kühlung 240 T. Brom gesetzt. Siedep. 81°.

Acetyljodid CH_3COJ. Aus Essigsäureanhydrid, rotem Phosphor und Jod. Siedep. 108°. Spez. Gewicht 1,98 bei 18° [1]. Bildet kein Jodidchlorid.

Acetylcyanid CH_3COCN. Aus Acetylchlorid und Silbercyanid bei 100° im Rohr [2]. Aus Nitrosoaceton und Acetylchlorid in der Kälte [3]. Siedep. 93°. Wird durch Salzsäure in Brenztraubensäure übergeführt. Bei längerem Aufbewahren geht es in ein Dimeres vom Schmelzp. 69° über.

Acetylnitrat CH_3CONO_2. Aus Salpetersäureanhydrid und Essigsäureanhydrid. Siedep. 22° unter 70 mm Druck. Spez. Gewicht 1,24 bei 15°. Farblose, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die begierig Wasser anzieht. Explodiert bei raschem Erhitzen mit lautem Knall [4].

Acetylorthosalpetersäure $(CH_3CO)_2N(OH)_3$. Aus Eisessig mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52. Siedep. 127—128° unter 730 mm. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spez. Gewicht 1,197 bei 15°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,38432 bei 23°. Mischbar mit Wasser [5].

Acetylrhodanid CH_3COCNS. Aus Acetylchlorid und Rhodanblei. Siedep. 132—133°. Stechend riechende Flüssigkeit [6].

Thioessigsäure CH_3COSH. Aus Essigsäure und Phosphorpentasulfid [7]. Stechend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 93°. Spez. Gewicht 1,074 bei 10°.

Essigsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O$. Aus Acetylchlorid und trocknem Natriumacetat. Technisch durch Einwirkung von 1 Mol. chlorsulfonsauren Salzes auf 2 Mol. Acetat [8]. Wasserhelle Flüssigkeit von starkem, die Schleimhäute reizendem Geruch. Siedep. 136,4° bei 760 mm, 44,6° bei 15 mm [9]. Zerfällt mit Wasser in Essigsäure, mit Alkohol liefert es Ester, durch Chlorwasserstoff wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Acetylchlorid und Essigsäure gespalten. Wird neben Essigsäure durch Behandeln mit Anilin bestimmt. 1 Mol. Acetanilid entspricht 1 Mol. Anhydrid [10].

Schweflig-Essigsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!SO_3$. Aus Acetylchlorid und Bleisulfit. Stark riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser zu Essigsäure und schwefliger Säure zersetzt [11].

Acetylphosphorige Säure $CH_3COOP(OH)_2$. Bei mehrstündigem Stehen von Essigsäureanhydrid mit phosphoriger Säure. Kleine, sehr zerfließliche Tafeln [12].

Acetylpyrophosphorige Säure $CH_3COP_2H_3O_5 + 2\,H_2O$. Bei 50stündigem Erhitzen von gleichen Molekülen Acetylchlorid und phosphoriger Säure auf 120°. Krystallinische Masse, die bei 100° das Krystallwasser verliert und sich bei höherer Temperatur zersetzt [13].

Acetodiphosphorige Säure $CH_3C(OH)[OP(OH)_2]_2$ [14].

Diacetylphosphorsäure $PO_5H_3(COCH_3)_2$. Aus Acetylchlorid und Silberphosphat. Zähe Flüssigkeit, die durch heißes Wasser in Essigsäure und Phosphorsäure gespalten wird.

Essigarsenigsäureanhydrid $(CH_3COO)_3As$. Bei allmählichem Eintragen von Arsentrioxyd in heißes Essigsäureanhydrid und Fraktionieren im Vakuum. Weiße Nadeln aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, die unzersetzt bei 82° schmelzen. Siedep. 165—170° unter 31 mm. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt [15].

---

[1]) Guthrie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 335 [1857]. — Thiele u. Haakh, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 145 [1909].

[2]) Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 334 [1861].

[3]) Claisen u. Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2196 [1887].

[4]) Pictet u. Khotinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1164 [1907].

[5]) Pictet u. Genequand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2526 [1902].

[6]) Miquel, Annales de Chim. et de Phys. [5] **11**, 295 [1877].

[7]) Kekulé u. Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 278 [1862].

[8]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, Chem. Centralbl. **1904**, I, 65.

[9]) Kahlbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2481 [1883].

[10]) Menschutkin u. Wasiljew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **21**, 192 [1889].

[11]) Tommasi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 826 [1874].

[12]) Wedensky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **20**, 31 [1888].

[13]) Menschutkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 317 [1865].

[14]) v. Baeyer u. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1974 [1897].

[15]) Pictet u. Bon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1139 [1905].

Kieselessigsäureanhydrid $SiO_4(COCH_3)_4$. Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Chlorsilicium[1]). Krystallinische Masse vom Schmelzp. 110° und Siedep. 148° bei 5—6 mm. Wird durch Alkohol und Ammoniak zerlegt.

Essigborsäureanhydrid $(CH_3COO)_3B$. Durch Auflösen von Borsäureanhydrid in 3 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Farblose abgeplattete Nadeln vom Schmelzp. 121 aus Eisessig. Nicht unzersetzt destillierbar[2]).

Essigameisensäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3CO \\ HCO \end{matrix}\!\!>\!O$. Entsteht beim Mischen von Ameisensäure mit Essigsäureanhydrid und läßt sich durch seine Unlöslichkeit in Petroläther und fraktionierte Vakuumdestillation rein gewinnen. Stark riechende Flüssigkeit vom Siedep. 29° bei 17 mm, unter gewöhnlichem Druck 105—120°. Wird durch Natriumacetat, Dimethylanilin, Pyridin und Chinolin in Essigsäure und Kohlenoxyd gespalten. Mit Alkohol bildet es Ameisensäureester und Essigsäure, mit primären und sekundären Basen deren Formylverbindungen neben Essigsäure. Mit Ammoniak setzt es sich zu Formamid um[3]).

Diacetylperoxyd $\begin{matrix} CH_3COO \\ | \\ CH_3COO \end{matrix}$. Aus Essigsäureanhydrid und Bariumsuperoxyd bei 0°[4]). Durchsichtige flache Krystalle vom Schmelzp. 30°. Siedep. 63° unter 21 mm. Sehr explosiv. Wird schon durch Wasser, leichter durch Alkalien in Essigsäure und Acetpersäure gespalten.

Acetpersäure CH_3COOOH. Durch Spaltung des Diacetperoxyds mit Wasser oder Alkali. Nicht isolierbar. Die wässerige Lösung bleicht Indigo und entwickelt mit Salzsäure Chlor. Zersetzt sich leicht weiter in Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd[4]).

Acetamid CH_3CONH_2. Bei der Destillation des neutralen Ammoniumacetats entstehen 28% Acetamid, während beim Erhitzen des sauren Acetats unter Rückfluß bis zu 92% Acetamid gebildet werden[5]). Sehr bequem ist die Darstellung durch Eintropfen von Acetylchlorid in stark gekühltes konz. wässeriges Ammoniak, Eindunsten der Flüssigkeit und Extraktion mit abs. Alkohol[6]). Aus Essigsäureanhydrid und Ammoniak[7]). Aus Acetonitril durch Wasserstoffsuperoxyd. Aus Essigester und Ammoniak. Acetamid ist löslich in Fett. Es macht pikrotoxinartige Krampferscheinungen, die durch die Abspaltung von Ammoniak ausgelöst werden. Außerdem zeigt es narkotische Wirkung, die aber schwächer ist als beim Propionamid und Butyramid[8]). Völlig reines Acetamid ist geruchlos. Hexagonale Prismen vom Schmelzp. 82—83°. Siedep. 222°. Erstarrt bei 48,5° zu einer labilen, rhombischen Modifikation, die bei Berührung oder Druck sofort in die stabile übergeht[9]). Spez. Gewicht 1,159[10]). Molekulare Verbrennungswärme 282,7 Cal.[11]). Molekularbrechungsvermögen 24,16. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff[12]). Acetamid ist leicht löslich in Wasser. Viscosität wässeriger Lösungen[13]). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Acetamid entsteht Acetchloramid. In Brom löst sich das Acetamid zu einem Additionsprodukt, das in Gegenwart von Kalilauge oder verdünnter Natronlauge in Acetbromamid übergeht und beim Kochen mit Natronlauge Methylamin und Kohlensäure liefert. Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von 1 Mol. Brom auf 2 Mol. Acetamid mit Kalilauge erhält man Methylacetylharnstoff[14]). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder Essigsäureanhydrid bildet sich unter Wasserabspaltung Acetonitril. Durch Wasserstoff und fein verteiltes Nickel bei 230° wird das Acetamid zum Teil zu Äthylamin reduziert[15]). Von

[1]) Ladenburg u. Friedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 174 [1868].
[2]) Pictet u. Geleznoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2219 [1903].
[3]) Béhal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1460 [1899].
[4]) Clover u. Richmond, Amer. Chem. Journ. **29**, 179 [1903].
[5]) François, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1089.
[6]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2347 [1898].
[7]) Phelps, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1261.
[8]) Hans Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 109 [1899]; **46**, 338 [1901]; **47**, 431 [1902].
[9]) Kahrs, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1458.
[10]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 562 [1879].
[11]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[12]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 504 [1899].
[13]) Fawsitt, Proc. Roy. Soc. **24**, 121 [1908].
[14]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 407 [1882].
[15]) Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 107 [1909].

alkalischer Hypochlorit lösung wird es unter Freiwerden von Stickstoff oxydiert. Mit flüssigem Nitrosylchlorid setzt es sich zu Essigsäure, Stickstoff und Salzsäure um. Acetamid besitzt schwach basische Eigenschaften. Es bildet Salze mit Salzsäure und Salpetersäure. Andererseits ist ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch Metalle vertretbar. Die Zinkverbindung ist ein amorphes Pulver[1]). Das Quecksilberacetamid entsteht durch Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in wässerige Acetamidlösung und krystallisiert aus Alkohol in 6seitigen Prismen vom Schmelzp. 195°[2]).

Methylacetamid $CH_3CONHCH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp. 28°. Siedep. 206°[3]).

Methylolacetamid $CH_3CONHCH_2OH$. Krystallinische Masse. Schmelzp. 50—52[4]). Ist unter dem Namen Formicin als Antisepticum in den Handel gebracht worden.

Dimethylacetamid $CH_3CON(CH_3)_2$. Aus Acetylchlorid und 2 Mol. Dimethylamin. Siedep. 165,5° bei 754 mm[5]).

Äthylacetamid $CH_3CONHC_2H_5$. Siedep. 205°. Spez. Gewicht 0,942 bei 4,5°.

Diäthylacetamid $CH_3CON(C_2H_5)_2$. Siedep. 185—186°. Spez. Gewicht 0,9248 bei 8,5°[6]). Besitzt keine hypnotische Wirkung. Die Methylolverbindung schmilzt bei 87 bis 88°[7]).

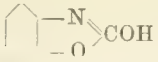
Acethydrazid $CH_3CONHNH_2$. Durch zweitägiges Kochen von Essigsäureäthylester mit Hydrazinhydrat unter Rückfluß. Zu Blättern vereinigte farblose Nädelchen vom Schmelzp. 62°. Zerfließlich[8]).

Acetylphenylhydrazid. 1. Symmetrische Form $CH_3CONHNHC_6H_5$. In der Kälte aus Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin oder durch Kochen von Phenylhydrazin mit Eisessig[9]). 6seitige Prismen. Schmelzp. 128,5°. Reduziert Fehlingsche Lösung. 2. Asymmetrische Form $\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!NNH_2$. Glänzende Täfelchen vom Schmelzp. 125—126°[10]).

Acetanilid, Antifebrin $CH_3CONHC_6H_5$. Die Darstellung erfolgt durch Kochen von Anilin mit Eisessig während 8—10 Stunden. Das Produkt wird entweder durch Umkrystallisieren aus Wasser oder durch Destillation gereinigt. Bildungsgeschwindigkeit[11]). Große farblose Blätter aus Wasser. Schmelzp. 115°. Siedep. 304° (korr.). Löslichkeit in siedendem Wasser 1 : 18. In Wasser von 6° 1 : 189. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Spez. Gewicht 1,2105 bei 4°. Kryoskopisches Verhalten[12]). Molekulare Verbrennungswärme[13]). Magnetisches Drehungsvermögen[14]). Beim Eintragen von Natrium in eine siedende Xylollösung des Acetanilids fällt die Natriumverbindung als krystallinisches Pulver aus. Nach Genuß von Antifebrin ist dieses selbst im Harn nicht vorhanden. Um das aus ihm entstandene p-amidophenol nachzuweisen, kocht man den Harn einige Minuten mit $^1/_4$ Vol. konz. Salzsäure und stellt dann direkt oder am Ätherextrakt die Indophenynprobe an[15]). Reaktionen des Acetanilids[16]). Acetanilid passiert den Körper nicht unzersetzt. Nach Eingabe von Antifebrin liefert der Harn beim Destillieren mit Alkali kein Anilin, wohl aber kann Phenol in Mengen bis zu 5% des gereichten Antifebrins aus ihm gewonnen werden. Der Abbau des Acetanilids nimmt bei Herbivoren und Carnivoren einen verschiedenen Verlauf. Beim Kaninchen wird der Acetylrest abgespalten, das entstandene Anilin in Parastellung oxydiert und als gepaarte Schwefel- oder Glucuronsäureverbindung des p-Aminophenols ausgeschieden. Beim Hunde wird die Acetylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert. Durch gleichzeitigem Eintritt einer

[1]) Frankland, Jahresber. d. Chemie **1857**, 419.
[2]) Markownikow, Jahresber. d. Chemie **1863**, 325.
[3]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2729 [1881].
[4]) Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 265 [1905].
[5]) Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 322 [1883].
[6]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 235 [1882].
[7]) Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 271 [1905].
[8]) Curtius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 185 [1895]; **53**, 524 [1896].
[9]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 129 [1878].
[10]) V. Pechmann u. Runge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1695 [1894].
[11]) Menschutkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 208 [1882].
[12]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 453 [1897].
[13]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 60 [1895].
[14]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1217 [1896].
[15]) Müller, Deutsche med. Wochenschr. **1887**, 27.
[16]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 103 [1889]. — Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 412 [1892]. — Schär, Archiv d. Pharmazie **232**, 249 [1896].

Oxygruppe in Orthostellung entsteht o-Oxyphenylcarbaminsäure, deren Anhydrid, das o-Oxycarbanil

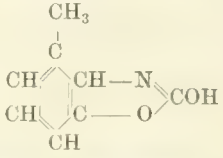


aus dem mit Salzsäure erhitzten Harn in großer Menge extrahiert werden kann[1]).

Vom Menschen wird nach Genuß von Antifebrin Acetylaminophenolätherschwefelsäure und wahrscheinlich -glucuronsäure ausgeschieden[2]).

Die Giftwirkungen des Acetanilids beruhen auf dem Freiwerden von Anilin und sind dieselben wie bei der Anilinvergiftung.

Acet-o-toluid $CH_3CONHC_6H_4CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp. 110°. Bei 19° lösen sich in 1000 T. Wasser 8,6 T. Kryoskopisches Verhalten[3]). Wirkt nur wenig antipyretisch. Nach Verfütterung an Hunde tritt im Harn eine gepaarte Verbindung des o-Methyloxycarbanils



auf[4]).

Acet-m-toluid $CH_3CONH_6H_4CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp. 65,5°. Siedep. 303°. In 100 T. Wasser von 13° lösen sich 0,44 T. Kryoskopisches Verhalten[3]). Das Acet-m-toluid wird von Hunden und Kaninchen einerseits zu m-Acetylamidobenzoesäure oxydiert, andererseits in linksdrehende gepaarte Verbindungen übergeführt[4]).

Acet-p-toluid $CH_3CONHC_6H_4CH_3$. Aus Alkohol bei langsamer Verdunstung monokline Krystalle, bei raschem Abkühlen rhombische Nadeln. Schmelzp. 153°. Siedep. 307°. In 1000 T. Wasser von 6,5° lösen sich 0,56 T. Das p-Toluid ist nicht giftig. Nach Verfütterung an Hunde oder Katzen wird es vollständig in p-Aminobenzoesäure umgewandelt[5]). Kryoskopisches Verhalten[3]).

Acet-α-naphthalid $CH_3CONHC_{10}H_7$. Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzp. 159°[6]).

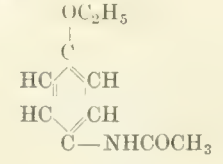
Acet-β-naphthalid $CH_3CONHC_{10}H_7$. Aus β-Naphthol, Eisessig und Ammoniumacetat bei 270—280°. Schmelzp. 132°[7]).

Acetylharnstoff $CH_3CONHCONH_2$. Aus Harnstoff mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Lange, vierseitige Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 218—219°. Molekulare Verbrennungswärme 361,1 Cal.[8]). Löslich in 10 T. kochenden, 100 T. kalten Alkohols. Besitzt keine schlafmachende Wirkung.

Symm. Diacetylharnstoff $OC\begin{matrix}NHCOCH_3\\NHCOCH_3\end{matrix}$. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Acetamid mit Phosgen auf 50°[9]). Nadeln aus Alkohol. Sublimiert unzersetzt. Schmelzp. 152—152,3°.

Acetylthioharnstoff $CH_3CONHCSNH_2$. Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid[10]). Prismen vom Schmelzp. 165°.

Acet-p-phenetidid, Phenacetin



---

[1]) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 297 [1888].
[2]) Moerner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 12 [1889].
[3]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 455 [1897].
[4]) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 317 [1888].
[5]) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 308 [1888].
[6]) Biedermann u. Andreoni, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 342 [1873].
[7]) Merz u. Weiter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2343 [1881].
[8]) Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 94 [1893].
[9]) Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **5**, 63 [1872].
[10]) Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 599 [1873].

Darstellung durch Reduktion von p-Nitrophenoläthyläther und Schütteln der zwischen 242 und 245 übergehenden Anteile des Reaktionsproduktes mit Essigsäureanhydrid und Eiswasser[1]). Durch 4stündiges Erhitzen von p-Acetylaminophenol mit Äthylsulfat und alkoholischem Kali auf 150°[2]). Weiße Blättchen vom Schmelzp. 135°. Kryoskopisches Verhalten[3]). Liefert mit Jod in saurer Lösung Jodophenin $C_{20}H_{25}O_4N_2J_2$. Färbt sich beim Erwärmen mit 10—12proz. Salpetersäure gelb unter Bildung von o-Nitrophenacetin (Unterschied von Antifebrin und Antipyrin), gelben Nädelchen vom Schmelzp. 103°[4]).

Phenacetin ist ein geschätztes Antipyreticum. Nach dem Genuß des Mittels gibt der mit Säure gekochte Harn die Indophenolreaktion (Rotfärbung nach Zugabe von Natriumnitrit und Salzsäure und alkalischer Naphthollösung. Umschlag in Violett beim Ansäuern[5]).

Acetonitril, Methylcyanid $C_2H_3N = CH_3CN$. Mol.-Gewicht 41,34. Zusammensetzung 58,49% C, 7,37% H, 34,14% N. Im rohen Steinkohlenteerbenzol[6]). Entsteht beim Destillieren von Ammoniumacetat oder Acetamid mit Phosphorpentoxyd. Bei der Destillation von Kaliummethylsulfat mit Cyankali[7]). Durch Erhitzen von Cyanessigsäure auf 145°[8]). Aus Blausäure und Diazomethan[9]). Beim Übergießen von Magnesiumnitrid mit Essigsäureanhydrid[10]). Darstellung: Man läßt auf eine konz. wässerige Cyankalilösung Dimethylsulfat einwirken, wobei man die Temperatur zwischen 10 und 30° hält. Ausbeute 92%[11]). Acetonitril ist giftig, wenn auch seine Wirkung im Gegensatz zum Propionitril der der Blausäure nicht zu vergleichen ist. Vom Kaninchen wird 1 ccm subcutan vertragen. An einen 18 kg schweren Hund wurden 5 ccm verfüttert, ohne daß andere Erscheinungen als rasch vorübergehendes Erbrechen auftraten[12]). Das Acetonitril wird im Organismus in Rhodanwasserstoffsäure übergeführt, von der ein Teil im Harn erscheint. Verfütterung von Schilddrüsensubstanz wirkt bei Mäusen antagonistisch gegen Acetonitrilvergiftung, so daß die Tiere etwa die 4fache Menge vertragen wie Unbehandelte. Die schützende Wirkung tritt nach 2—3 Tagen ein und hält ca. 2 Wochen vor[13]). Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 81,54° bei 760 mm. Schmelzp. −44,4° (korr.). Spez. Gewicht 0,8052 bei 0°, 0,7891 bei 15°. Molekulare Verbrennungswärme 304 Cal.[14]) Ausdehnung und Kohäsion[15]). Spez. Wärme und Verdampfungswärme[16]). Brechungsindex für Natriumlicht 1,34596 bei 16,5°[17]). Dielektrizitätskonstante 38,8 bei 20°[18]). Acetonitril brennt mit pfirsichblütroter Flamme. Es ist mit Wasser mischbar. Mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bildet es Additionsverbindungen, schwerer mit Chlorwasserstoff. Es verbindet sich bei 100° mit Brom, ferner bildet es Additionsverbindungen mit Quecksilbercyanid, Aluminiumchlorid, Titantetrachlorid, Zinkchlorid, Antimonchlorid, Goldchlorid. Beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung entsteht Diacetonitril. Beim Kochen mit Natronlauge wird das Methylcyanid zu Essigsäure verseift.

Acethydroxamsäure $CH_3C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$. Durch Kochen von Essigester mit Hydroxylaminlösung[19]). Schmelzp. 87—88°. Sehr leicht löslich in Wasser. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Äthenylamidoxim $CH_3C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$. Durch Vereinigung von Acetonitril mit Hydroxylamin. Lange Spieße aus Alkohol. Schmelzp. 135°[20]).

---

[1]) Hinsberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **305**, 278 [1899].
[2]) Täuber, Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1167 [1899].
[3]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 462 [1897].
[4]) Autenrieth u. Hinsberg, Archiv d. Pharmazie **229**, 456 [1891].
[5]) Hinsberg u. Kast, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1887**, Nr. 9. — Hinsberg u. Treupel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **33**, 216 [1894].
[6]) Vincent u. Delachanal, Bulletin de la Soc. chim. [2] **33**, 405 [1880].
[7]) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 333 [1848].
[8]) Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1382 [1874].
[9]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 857 [1895].
[10]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1635 [1896].
[11]) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1285 [1907].
[12]) Lang, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 250 [1894].
[13]) Reid Hunt, Journ. of biol. Chemistry **1**, 33 [1905].
[14]) Lemoult, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1602 [1909].
[15]) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 888.
[16]) Luginin, Chem. Centralbl. **1900**, I, 451.
[17]) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 215 [1895].
[18]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 569 [1910].
[19]) Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 804 [1894].
[20]) Nordmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2746 [1884].

Acetiminoäthyläther $CH_3C\overset{NH}{\underset{OC_2H_5}{<}}$. Eine Mischung gleicher Moleküle Acetonitril und Alkohol wird mit $^1/_3$ Vol. Äther verdünnt und mit Salzsäuregas gesättigt. Der freie Äther siedet bei 92—95° [1]). Spez. Gewicht 0,8717 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,40348 bei 18,8° [2]).

Acetamidin [3]) $CH_3C\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}}$. Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrom. Das Chlorhydrat schmilzt bei 164—165°.

Monochloressigsäure $CH_2ClCOOH$. Die Darstellung erfolgt durch Einleiten von Chlor in siedenden Eisessig, dem roter Phosphor als Chlorüberträger zugesetzt ist, am Sonnenlicht. Der Prozeß ist beendet, wenn eine Probe beim Abkühlen mit Eiswasser und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Nachweis der 3 gechlorten Essigsäuren nebeneinander [4]). Chloressigsäure krystallisiert in 2, nach Pickering und Perkin [5]) sogar in 4 Modifikationen. Die stabile Modifikation besteht aus nadelförmigen Krystallen oder rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 62,5—63,2°. Die labile bildet sich beim Überhitzen geschmolzener Säure auf etwa 70° und schmilzt bei 52—52,5°. Sie kann durch Berühren mit einem Krystall der höher schmelzenden Säure wieder in diese umgewandelt werden [6]). Siedep. 185—187°. Spez. Gewicht bei 65° (Wasser von 65° = 1) 1,3978 [7]). Latente Schmelzwärme und Lösungswärme [5]). Elektrisches Leitvermögen [8]). Dielektrizitätskonstante ca. 21 bei 20° [9]). Kryoskopisches Verhalten [10]). Oberflächenspannung wässeriger Lösungen [11]). Molekulare Verbrennungswärme 171,0 Cal. [12]). Esterifizierungskonstante [13]). Bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser geht die Chloressigsäure in Glykolsäure über. Alkalien beschleunigen die Umwandlung, während bei Anwendung von Bariumhydroxyd sehr viel Diglykolsäure gebildet wird. Das Chloratom ist der mannigfaltigsten Austauschreaktionen fähig. Technisch hat besonders die Umsetzung mit Anthranilsäure bei der Indigofabrikation Bedeutung erlangt. Chloressigsäure riecht stechend und bewirkt, auf die Haut gebracht, schmerzhafte Ätzungen. Das Chloracetylchlorid siedet bei 105—106° und besitzt das spez. Gewicht 1,495 bei 0°.

Dichloressigsäure $CHCl_2COOH$. Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung von Chloral mit Cyankali oder gelbem Blutlaugensalz [14]).

$$CCl_3CHO + KCN + H_2O = CHCl_2COOH + KCl + HCN.$$

Schmelzp. —4°. Siedep. 189—191°. Spez. Gewicht 1,5216 bei 15°. Elektrisches Leitvermögen [15]). Kompressibilität [16]). Latente Verdampfungswärme [17]). Esterifizierungsgeschwindigkeit [18]). Mit Hydrazinen liefert die Dichloressigsäure Glyoxylsäurehydrazone [19]). Mit Natriumäthylat entsteht Diäthoxyessigsäure [20]), mit Anilin bildet sich zunächst Dianilinoessigsäure, die sich leicht in pp-Diaminodiphenylessigsäure umlagert [21]).

Trichloressigsäure CCl_3COOH. Die Darstellung erfolgt aus Chloral durch Oxydation mit konz. Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. Trichloressigsäure ruft, auf die Haut ge-

[1]) Pinner, Die Imidoäther. S. 27.
[2]) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 389 [1907].
[3]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 328 [1857].
[4]) Poll, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1005.
[5]) Pickering, Journ. Chem. Soc. **67**, 670 [1895].
[6]) Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 665 [1884].
[7]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1172 [1896].
[8]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 176 [1899].
[9]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 569 [1910].
[10]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1893].
[11]) Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 648 [1905].
[12]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 567 [1893].
[13]) Sudborough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. **75**, 476 [1899].
[14]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 295 [1874]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1526 [1877].
[15]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 177 [1889].
[16]) Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 661 [1905].
[17]) Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [7] **27**, 105 [1902].
[18]) Goldschmidt u. Sunde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 715 [1906]. — Prager, Amer. Chem. Soc. **30**, 1908 [1909].
[19]) Busch u. Meußdörffer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **75**, 121 [1907].
[20]) Wohl u. Lange, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2612 [1908].
[21]) Ostromislensky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3019 [1908].

bracht, starke Ätzungen hervor, ein Verhalten, von dem in der Medizin vielfach Gebrauch gemacht wird. Paralysierender Einfluß auf die alkoholische Gärung[1]). Trichloressigsäure erzeugt mit Eiweißlösungen eine Trübung. Man hat versucht, auf diese Reaktion eine Eiweißbestimmungsmethode zu gründen[2]). Die Trichloressigsäure krystallisiert in sehr zerfließlichen Rhomboedern vom Schmelzp. 52 und Siedep. 196—197°. Spez. Gewicht 1,6302 bei 60° (Wasser von 60° = 1). Schmelz- und Lösungswärme[3]). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 92,8 Cal.[4]). Kryoskopisches Verhalten[5]). Ebullioskopisches Verhalten[6]). Elektrische Leitfähigkeit[7]). Magnetisches Drehungsvermögen[8]). Esterifizierungskonstante[9]). Beim Kochen mit Wasser findet rasch Spaltung in Chloroform und Kohlensäure statt. Natriumalkoholat spaltet in Ameisensäure und Kohlensäure. Das Trichloracetylchlorid siedet bei 108° (korr.).

Bromessigsäure $CH_2BrCOOH$. Man erwärmt Chlorwasserstoffeisessig mit einem kleinen Überschuß von Brom auf 80—90°. Schmelzp. 50—51°. Siedep. 208°, 117—118° unter 15 mm Druck. Spez. Gewicht 1,9335 bei 50° (Wasser von 50°—1). Ebullioskopisches Verhalten[6]). Kryoskopisches Verhalten[5]). Elektrische Leitfähigkeit[7]). Das Bromid liefert mit Zink in ätherischer Lösung Keten $CH_2 : CO$[10]). Esterifizierungskonstante[11]).

Dibromessigsäure $CHBr_2COOH$. Zerfließliche Krystallmasse, die bei 45—50° schmilzt. Siedep. 232—234°. Geht bei 10stündigem Erhitzen mit Wasser auf 135—140° in Glyoxylsäure über[12]). Esterifizierungskonstante[11]).

Tribromessigsäure CBr_3COOH. Bei der Oxydation von Bromal mit rauchender Salpetersäure. Monokline Tafeln. Schmelzp. 135°. Esterifizierungskonstante[11]). Elektrische Leitfähigkeit[13]). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure und Bromoform.

Jodessigsäure CH_2JCOOH. Chloressigsäure tauscht beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Jodkali auf 50° das Chlor gegen Jod aus[14]). Jodessigsäure bildet farblose Blätter vom Schmelzp. 83°. Besitzt besonders starkes Ätzvermögen, weshalb beim Arbeiten mit ihr äußerste Vorsicht geboten ist. Elektrisches Leitvermögen[15]). Esterifizierungskonstante[16]).

Dijodessigsäure CHJ_2COOH. Beim Erhitzen von Malonsäure mit Jodsäurelösung. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 110°[17]).

Trijodessigsäure CJ_3COOH. Neben Dijodessigsäure beim Erhitzen von Malonsäure mit Jodsäurelösung. Tiefgelbe Blättchen, die sich bei 100° braun färben und bei 150° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Bei schwachem Erhitzen mit Essigsäure erfolgt Spaltung in Jodoform und Kohlensäure.

Fluoressigsäure CH_2FCOOH. Der Methylester entsteht beim Erhitzen des Jodessigesters mit Silberfluorid oder Quecksilberfluorür. Die freie Säure ist zerfließlich, schmilzt bei 33°° und siedet bei 165°. Die Halogenkohlenstoffbindung ist fester als in den anderen halogenierten Essigsäuren[18]).

[1]) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1909].
[2]) Walbum, Deutsche med. Wochenschr. **34**, 1728 [1908].
[3]) Pickering, Journ. Chem. Soc. **67**, 675 [1895].
[4]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 569 [1893].
[5]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903]. — Lespieau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 855 [1905].
[6]) Mameli, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 464 [1903].
[7]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 177 [1889]. — Rivals, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 574 [1897]. — Carrara, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 207 [1897].
[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1236 [1896].
[9]) Michael u. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1909]. — Prager, Amer. Chem. Soc. **30**, 1908 [1909].
[10]) Staudinger u. Klever, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 594 [1908].
[11]) Sudborough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. **75**, 476 [1899].
[12]) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [2] **26**, 483 [1876].
[13]) Swarts, Chem. Centralbl. **1898**, II, 703.
[14]) Meyer, in Meyer-Jakobsons Lehrbuch der organischen Chemie. 1. Aufl. **1**, 716 [1893]. — Abderhalden u. Guggenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2453 [1908].
[15]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 647 [1893].
[16]) Sudbourough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. **75**, 478 [1898].
[17]) Angeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 596 [1893].
[18]) Swarts, Bulletin de la Soc. Roy. de Belg. [3] **28**, 15 [1894]; **31**, 675 [1896]; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **27**, 131 [1908].

Oximinoessigsäure $CH=NOHCOOH$. Aus roher Glyoxylsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat. Bei 6stündigem Kochen von 1 Mol. Dichloressigsäure mit 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 4 Mol. Kalilauge[1]). Lange Nadeln vom Schmelzp. 137—138°. Fast unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht in Wasser und Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit[2]). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Nitroessigsäure CH_2NO_2COOH. Das Kalisalz bildet sich aus Nitroacetaldoxim (Methazonsäure) beim Kochen mit sehr starker Kalilauge. Man trägt Nitromethan bei 50° in überschüssige Kalilauge 1 : 1 ein und erhitzt etwa 10 Minuten lang zum Sieden[3]). In Freiheit gesetzt, zerfällt die Nitroessigsäure sofort in Nitromethan und Kohlensäure.

Cyanessigsäure $CH_2CNCOOH$. Zur Darstellung wird 1 kg Chloressigsäure in 2 l Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonat genau neutralisiert und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge Cyankali (gegen 700 g) in kleinen Portionen versetzt. Man läßt erkalten und versetzt mit der eben nötigen Menge Salzsäure, 1200 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,18[4]). Man saugt von den Alkalisalzen ab und läßt das Filtrat im Vakuum verdunsten. Sehr zerfließliche Krystalle vom Schmelzp. 60—70°. Elektrisches Leitvermögen[5]). Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Acetonitril. In den Estern der Cyanessigsäure ist ein Wasserstoffatom durch Natrium vertretbar. Sie finden deshalb vielfache Verwendung zu Synthesen.

Isocyanessigsäure $CH_2(NC)COOH$. Soll in den Kröten vorkommen[6]). Synthetisch entsteht sie aus Chloressigsäure und Silbercyanid[6]). Beim Behandeln mit Alkalien zerfällt sie in Ameisensäure und Glykokoll. Das Kalisalz entwickelt beim Erhitzen Acetisonitril. Die Isocyanessigsäure wirkt sehr giftig.

Sulfoessigsäure CH_2SO_3HCOOH. Man kocht Chloressigsäure und Kaliumsulfit unter Rückfluß, verdampft zur Trockne und zieht das Sulfosalz mit Alkohol aus. Schmelzp. der freien Säure 75°[7]).

Diazoessigsäure $C_2H_2O_2N_2$. Das Natriumsalz entsteht durch Reduktion von isonitraminessigsaurem Natrium mit Natriumamalgam. Bei Säurezusatz, sogar durch Kohlensäure, erfolgt sofort Zersetzung unter Stickstoffentwicklung[8]). Der Äthylester entsteht aus Glykokollesterchlorhydrat und Natriumnitrit[9]). Er destilliert im Vakuum von 13 mm unzersetzt bei 57°. Spez. Gewicht 1,083 bei 24°. Explodiert sehr heftig beim Übergießen mit Vitriolöl. Schmelzp. —22°[10]). Beim Eintragen des Äthylesters in 100° warme Natronlauge entsteht triazoessigsaures Natrium[11]) $COOHCH\langle \begin{matrix} N:N \\ N:N \end{matrix} \rangle CHCOOH$.

Hydrazinoessigsäure NH_2NHCH_2COOH. Durch Reduktion von Isonitraminessigsäure mit Natriumamalgam[12]) in schwefelsaurer Lösung. Nädelchen vom Schmelzp. 152° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Isonitraminessigsäure $HO_2N_2CH_2COOH$. Entsteht beim Verseifen von Isonitraminacetessigester. Ist nur in Lösungen beständig[13]).

Hydroxylaminoessigsäure $NHOHCH_2COOH$. Bei 20 Minuten langem Kochen einer 10proz. Isonitraminessigsäurelösung mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Salzsäure[14]). Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 135°. Reduziert Silberlösung und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte.

Rhodanessigsäure $CNSCH_2COOH$. Aus chloressigsauren Salzen und Rhodankali[15]). Dickflüssiges Öl. Elektrische Leitfähigkeit[16]). Geht leicht durch Wasseraufnahme in Carb-

[1]) Hantzsch u. Wild, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 295 [1896].
[2]) Hantzsch u. Miolati, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 6 [1893].
[3]) Steinkopf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2026, 3925 [1909].
[4]) Fiquet, Annales de Chim. et de Phys. [6] **29**, 439 [1893].
[5]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 178 [1889].
[6]) Calmels, Bulletin de la Soc. chim. [2] **42**, 266 [1884].
[7]) Baumstark, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 81 [1866].
[8]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 668 [1896].
[9]) Curtius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 401 [1888].
[10]) Curtius u. Lang, Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 564 [1891].
[11]) Hantzsch u. Silberrad, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 58 [1900].
[12]) Traube u. Hoffa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2729 [1896].
[13]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1791 [1895].
[14]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2300 [1895].
[15]) Claesson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1347 [1877].
[16]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 179 [1889].

aminthioglykolsäure NH_2COSCH_2COOH über. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Thioglykolsäure.

Xanthogenessigsäure. Der Diäthylester $C_2H_5OCS_2CH_2COOC_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Kaliumxanthogenat. Übelriechendes, schweres Öl, das im Vakuum unzersetzt destilliert[1]).

Propionsäure, Propansäure.

Mol.-Gewicht 74,05.

Zusammensetzung: 48,61% C, 8,10% H, 43,29% O.

$$C_3H_6O_2 = CH_3CH_2COOH.$$

Vorkommen: In den Früchten von Gingko biloba[2]). Im Holzessig[3]). Im Kolophoniumteer[4]). Im Schweiß. Im Braunkohlenteer[5]).

Bildung: Bei der Fäulnis von Asparagin und Asparaginsäure[6]). Dieselbe Spaltung bewirkt die „Amidase" der Bierhefe[7]). Bei der Einwirkung von CO_2 auf ein Gemisch von Natrium mit Quecksilberdiäthyl in Äther[8]). Bei der Gärung der Milch durch Bacterium acidi propionici a und b[9]). Subcutan injiziertes Propionitril geht im Organismus des Hundes teilweise in Propionsäure über[10]). Bei 8—10tägigem Gären der Wollwaschwässer[11]). Bei der Spaltung des Reduktionsproduktes des Artemisins[12]). Bei der Gärung des äpfelsauren[13]) und milchsauren[14]) Kalks. Bei der Gärung des Fibrins durch Streptokokken[15]). Bei der Gärung des Glycerins[16]), des Traubenzuckers[17]). Beim Schmelzen von Rohrzucker, Mannit, Gummi oder Stärke mit Ätzkali[18]). Beim Zerlegen von Äthylcyanid mit Kali[19]). Beim Schmelzen der Angelicasäure mit Kali[20]). Bei der Reduktion der Acrylsäure mit Natriumamalgam[21]), der Milchsäure[22]) und Brenztraubensäure[23]) mit Jodwasserstoff. Bei der Oxydation des Eiweißes mit MnO_4K[24]). Bernsteinsäure spaltet sich in Gegenwart von Uranoxyd im Sonnenlicht in CO_2 und Propionsäure[25]). Beim Erhitzen von Natriumoxalat mit trocknem Natriumalkoholat[26]).

Darstellung: Man löst 400 g Kaliumbichromat in 1,1 l Wasser und 50 g Schwefelsäure; dann läßt man unter lebhaftem Rühren ein gekühltes Gemisch von 500 g Wasser, 500 g Schwefelsäure und 122 g Normalpropylalkohol eintropfen. Die entstandene Propionsäure wird abdestilliert, das Destillat mit Soda neutralisiert und eingedampft. Die freie Säure wird durch Umsetzen des trocknen Natriumsalzes mit ca. 2 Mol. 90proz. Schwefelsäure dargestellt und durch Destillation gereinigt[27]).

[1]) Cech u. Steiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 902 [1875].
[2]) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **58**, 135 [1864].
[3]) Kraemer u. Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1357 [1878].
[4]) Renard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 157 [1886].
[5]) Rosenthal, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 221 [1903].
[6]) Neuberg u. Cappezzuolo, Biochem. Zeitschr. **18**, 424 [1909]. — Borchardt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 96 [1909].
[7]) Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 779 [1908].
[8]) Schorigin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2722 [1908].
[9]) v. Freudenreich u. Jensen Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **17**, 529 [1906].
[10]) Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 112 [1883/84].
[11]) Buisine, Bulletin de la Soc. chim. [2] **48**, 641 [1887].
[12]) Bertolo, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 322 [1904].
[13]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1896 [1876].
[14]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 479 [1879]; **17**, 1190 [1884].
[15]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1863 [1897].
[16]) Redtenbacher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 174 [1846].
[17]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 309 [1883/84]; **9**, 3 [1885].
[18]) Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 121 [1844].
[19]) Frankland u. Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 300 [1848].
[20]) Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **86**, 262 [1853].
[21]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 317 [1863].
[22]) Lautemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 217 [1860].
[23]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 230 [1863].
[24]) Bernert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 290 [1898/99].
[25]) Pierre u. Puchot, Annales de Chim. et de Phys. [4] **28**, 75 [1873].
[26]) Seekamp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 253 [1865].
[27]) van t'Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1107 [1873].

Bestimmung: Neben Mineralsäuren läßt sich die Propionsäure bei Anwendung von Methylviolett als Indicator titrieren[1]). Die Trennung von Ameisen-, Essig- und Buttersäure erfolgt durch Darstellung des in heißem Wasser unlöslichen basischen Bleisalzes.

Physiologische Eigenschaften: Einfluß auf die alkoholische Gärung: $^1/_{200}$ Normalpropionsäure ist ohne Wirkung, 4mal normale hebt sie ganz auf[2]). Einfluß auf die diabetische Acidose[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stechend riechende Flüssigkeit, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, sich aber durch Chlorcalcium aussalzen läßt. Sie erstarrt bei —24,5° und schmilzt bei —22°[4]). Siedep. 140,9° (korr.)[5]), 44,7° bei 11,5 mm, 53,5° bei 19,8 mm[6]). Dampfspannungskurve[7]). Spez. Gewicht 1,013 bei 0°; 0,9937 bei 20,3°[8]). Spezifische Wärme zwischen —46 und —19,8°: 0,728 (fest)[9]). Latente Schmelzwärme 23,35 Cal. pro Gramm[9]). Verdampfungswärme 90,43 Cal.[10]). Molekulare Verbrennungswärme 366,877 Cal.[11]). Neutralisierungswärme durch Kali 12,95 Cal.[12]). Kritische Temperatur 326,8°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,3865 bei 21,4°[13]). Dielektrizitätskonstante 3,15 bei 17°. Elektrische Absorption[14]). Dissoziationskonstante $1{,}34 \cdot 10^{-5}$. Elektrisches Leitvermögen[15]). Leitvermögen in flüssigem Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff[16]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[17]). Diffusionskoeffizient 0,835[18]). Ebullioskopisches Verhalten[19]). Kryoskopisches Verhalten[20]). Esterifizierungskonstante 91,9°[21]). Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstante der Veresterung[22]). Amidierungsgeschwindigkeit[23]). Magnetisches Drehungsvermögen 3,46 bei 20,3°[24]). Verteilung zwischen Wasser und Benzol[25]). Reaktionsfähigkeit in alkoholischer Lösung[26]). Propionsäure zersetzt sich in Gegenwart von Uranoxyd am Sonnenlicht in CO_2 und Äthan[27]). Bei der Elektrolyse des Kalisalzes in schwach angesäuerter, wässeriger Lösung entsteht Äthylen, Butan und Äthylpropionat[28]).

Salze: $C_3H_5O_2NH_4$. — $C_3H_5O_2NH_4 + C_3H_6O_2$. — $C_3H_5O_2Li + H_2O$. — $C_3H_5O_2Na + H_2O$. 1 T. Salz löst sich in 30 T. kochenden abs. Alkohols, in 42 T. bei 20°, in 142 T. siedenden Amylalkohols, in 2000 T. siedenden Acetons. — $C_3H_5O_2K$. — $(C_3H_5O_2)_2Mg + H_2O$). Elektrisches Leitvermögen[29]). — $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$. Blättchen. Löslichkeit in 100 T.

[1]) Duchemin u. Criquebeuf, Chem. Centralbl. **1901**, I, 1601.
[2]) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1909].
[3]) Baer u. Blum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 86 [1907].
[4]) Altschul u. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 24 [1895]. — Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].
[5]) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 62 [1884].
[6]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 36 [1894].
[7]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 592 [1898]. — Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2634 [1883]. — Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**, 766 [1886].
[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1236 [1896].
[9]) Massol u. Faucon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 345 [1909].
[10]) Faucon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 470 [1908].
[11]) Luginin, Jahresber. d. Chemie **1885**, 195.
[12]) Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 182 [1894].
[13]) Guye u. Mallet, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1315.
[14]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[15]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 175 [1889]. — Jones u. Jacobson, Amer. Chem. Journ. **40**, 355 [1908]. — Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 649 [1905].
[16]) Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1416 [1907].
[17]) Richards u. Matthews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 599 [1908].
[18]) Eucken, Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 106 [1907].
[19]) Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 129 [1906].
[20]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1904]. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 464 [1903].
[21]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1907].
[22]) Prager, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1908 [1908].
[23]) Menschutkin, Krieger u. Ditrich, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1121.
[24]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1236 [1896].
[25]) Keane u. Narracott, The Analyst **34**, 436 [1909].
[26]) Petersen, Chem. Centralbl. **1906**, II, 228.
[27]) Fay, Amer. Chem. Journ. **18**, 286 [1896].
[28]) Petersen, Chem. Centralbl. **1897**, II, 518.
[29]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 532 [1887].

Wasser von t° 41,2986 + 0,11196 (t — 0,2) + $0{,}0_485065$ (t — 0,2)² + $0{,}0_8117907$ (t — 0,2)³ T. wasserfreies Salz[1]). — $(C_3H_5O_2)_2Ca + C_3H_6O_2 + 5\,H_2O$. Lange Nadeln[2]) — $(C_3H_5O_2)_2Sr + C_3H_6O_2 + 3{,}5\,H_2O$. Schmelzp. 67—75°[2]). — $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$. Rhombische Krystalle. Löslichkeit in 100 T. Wasser von t° 48,2071 + 0,371205 (t — 0,6) — 0,0015587 (t — 0,6)². — $(C_3H_5O_2)_2Ba + C_3H_6O_2 + 3\,H_2O$[2]). Doppelsalze des Bariumpropionats[3]). — $(C_3H_5O_2)_2Zn + H_2O$. Nadeln oder wasserfreie Tafeln. — $(C_3H_5O_2)_2Cd$. Blättchen. — $(C_3H_5O_2)_2Hg_2$. — $(C_3H_5O_2)_2Hg$. — $(C_3H_5O_2)_4Al_2O$. — $(C_3H_5O_2)_2ScOH$. Löslichkeit in kaltem Wasser 1,23 zu 100[4]). — $(C_3H_5O_2)_3Di + 3\,H_2O$. Rote, monokline Prismen[5]). — $(C_3H_5O_2)_3Sm + 3\,H_2O$. Rhombische Tafeln. — $(C_3H_5O_2)_6ZrO$. Leicht löslich in Aceton. — $(C_2H_5O_2)_2ZrO$[6]). — $(C_3H_5O_2)_2Pb$. In Wasser leicht lösliche, dünne Nadeln vom Schmelzp. 132°. — $(C_3H_5O_2)_4Pb$. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Bleipropionat in Propionsäure. Dünne Nadeln[7]). — $3\,(C_3H_5O_2)_2Pb + 4\,PbO$. Löslich in 8—10 T. kalten Wassers. Fällt beim Erwärmen aus. — $(C_3H_5O_2)_4Cr_2O$. Dunkelviolette Masse. Hexaquochromsalze[8]). — $(C_3H_5O_2)_2Ni + 2\,H_2O$. — $(C_3H_3O_2)_2Co + 3\,H_2O$. — $(C_3H_5O_2)_2Cu + H_2O$. Monokline Krystalle. — $C_3H_5O_2Ag$. Blätter oder Nadeln. Löslichkeit in 100 T. Wasser von t° 0,5238 + 0,0171938 (t — 0,7) — $0{,}0_47646$ (t — 0,7)² + $0{,}0_512501$ (t — 0,7)³. Bei 20° 0,8361 : 100, bei 80° 2,03 : 100[9]).

Derivate: Siedepunkte der Ester[10]). Ausdehnungskoeffizient[11]). Capillaritätskonstanten beim Siedepunkte[12]).

Methylpropionat $C_2H_5CO_2CH_3$. Siedep. 79,9° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,93725 bei 0°. Kritische Temperatur 257,35°. Kritischer Druck 395,2 Atm. Dampfspannungstabelle[13]) Elektrische Leitfähigkeit[14]). Kritische Konzentration bei der Hämolyse[15]). Verdampfungswärme 84,2 Cal. Molekularattraktion[16]).

Äthylpropionat $C_2H_5CO_2C_2H_5$. Siedep. 98,3° bei 760 mm. Schmelzp. 92,5°. Spez. Gewicht 0,91238 bei 0°. Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen[17]). Kritische Temperatur 272,8°. Kritischer Druck 331,5 Atm. Mol.-Vol. Elektrische Leitfähigkeit. Molekularbrechungsvermögen[18]). Dielektrizitätskonstante 5,68 bei 18,5°[19]). Verdampfungswärme 77,1 Cal. Verseifungsgeschwindigkeit[20]). Molekularattraktion[21]). Unter den Einwirkungsprodukten von Natrium auf Äthylpropionat findet sich Propionylpropionester.

Normalpropylpropionat $C_2H_5CO_2C_3H_7$. Siedep. 122,2° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,90192 bei 0°. Verdampfungswärme 71,5. Elektrische Leitfähigkeit[14]).

Isopropylpropionat $C_2H_3CO_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 109—111° bei 749,7 mm. Spez. Gewicht 0,8931 bei 0°. Spezifische Zähigkeit[22]). Kritische Konzentration bei der Hämolyse[15]).

Normalbutylpropionat $C_2H_5CO_2C_4H_9$. Siedep. 145,4°. Spez. Gewicht 0,8953 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[23]).

[1]) Krasnicki, Monatshefte f. Chemie **8**, 605 [1887].
[2]) Mixter, Amer. Chem. Journ. **8**, 345 [1886].
[3]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1897 [1878]; **13**, 1312 [1880]; **14**, 1084 [1881].
[4]) Crookes, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **61**, 349 [1908].
[5]) Morton, Bulletin de la Soc. chim. [2] **43**, 365 [1884].
[6]) Tanatar u. Kurowski, Chem. Centralbl. **1908**, I, 103.
[7]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 675 [1903].
[8]) Werner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3447 [1908].
[9]) Raupenstrauch, Monatshefte f. Chemie **6**, 587 [1885].
[10]) Schumann, Poggend. Annalen d. Physik [2] **12**, 41 [1881].
[11]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 313 [1883].
[12]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 343 [1886].
[13]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1220 [1893].
[14]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 160 [1894].
[15]) Vandevelde, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **21**, 373 [1907].
[16]) Mills, Chem. Centralbl. **1909**, II, 2113.
[17]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1228 [1893].
[18]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 276 [1893].
[19]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[20]) Findley u. Hickmans, Journ. Chem. Soc. **95**, 1005 [1909]. — Trautz u. Volkmann, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1555.
[21]) Mills, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **1909**, II, 2113.
[22]) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 684 [1881].
[23]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 265 [1886].

Isobutylpropionat $C_2H_5CO_2C_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 136,8 bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,887595 bei 0°. Kritische Temperatur 318,7° [1]. Verdampfungswärme 66. Elektrische Leitfähigkeit [2].

Isoamylpropionat $C_2H_5CO_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 160,2° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,887672 bei 0°. Verdampfungswärme 63,0.

Propionat des Methyläthylcarbincarbinols $(\alpha)_D = -4,4°$ $C_2H_5CO_2CH_2CH(CH_3)C_2H_5$. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4066 bei 20°. Spezifische Drehung $[\alpha_D] = 2,77°$ [3], 3,96° [4]).

Dimethyläthylpropionat $C_2H_5CO_2C(CH_3)_2C_2H_5$. Aus Trimethyläthylen, Chlorzink und Propionsäure. Siedep. 142—143,5°. Spez. Gewicht 0,8769 bei 0° [5].

Dimethopropylpropionat $C_2H_5CO_2CH_2C(CH_3)_2$. Siedep. 147—148°. Spez. Gewicht 0,87327 bei 0° [6].

Normalheptylpropionat $C_2H_5CO_2C_7H_{15}$. Siedep. 208°. Spez. Gewicht 0,8846 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient [7].

Normaloctylpropionat $C_2H_5CO_2C_8H_{17}$. Siedep. 226,4°. Spez. Gewicht 0,8833 bei 0°. Ausdehnung [7]).

Allylpropionat $C_2H_5CO_2C_3H_5$. Siedep. 124—124,5° bei 773,8 mm. Wahre spez. Wärme 0,4330 + 0,00088 t bei t° [8]).

Crotylpropionat $C_2H_5CO_2CH_2CH:CHCH_3$. Siedep. 147—148°. Spez. Gewicht 0,9339 bei 0° [9]).

Äthylenglykoldipropionat $C_2H_4(OCOC_2H_5)_2$ [10]). Siedep. 210,5—212 (korr.). Spez. Gewicht 1,05440 bei 15°.

Propionylameisensäure $CH_3CH_2COCOOH$. Beim Verseifen von Propionylcyanid mit höchst konz. Salzsäure in der Wärme [11]). Beim Kochen von Methyloxalessigester mit 10proz. Schwefelsäure [12]). Siedep. 74—78° unter 35 mm Druck. Spez. Gewicht 1,200 bei 17,5°.

α-Propionylpropionsäure $CH_3CH(COCH_2CH_3)COOH$. Der Äthylester entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Propionester. Siedep. 196—197°. Spez. Gewicht 0,9987 bei 0° [13]).

β-Propionylpropionsäure $CH_3CH_2COCH_2CH_2COOH$. Lange Tafeln aus Äther-Petroläther. Schmelzp. 36—37°. Hygroskopisch, löslich in Wasser und den meisten organischen Solvenzien. Gibt keine Eisenchloridreaktion [14]).

γ-Propionylbuttersäure $CH_3CH_2CO(CH_2)_3COOH$. Krystalle aus Äther-Petroläther. Schmelzp. 50° [15]).

α-Propionylacrylsäure $CH_3CH_2COC:CH_2$. Tafeln. Schmelzp. 106—108° [16]).

β-Propionylbrenztraubensäure $CH_3CH_2COCH_2COCOOH$. Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Methyläthylketon mit Oxalester und wird durch konz. Salzsäure bei 120° leicht verseift. Die Propionylbrenztraubensäure kommt aus Wasser in großen, stark lichtbrechenden Krystallen heraus. Schmelzp. der wasserfreien Substanz 83,5 [17]). Starke Eisenchloridreaktion.

[1]) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2463 [1882].
[2]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 160 [1894].
[3]) Guye, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 280 [1896].
[4]) Walden, Chem. Centralbl. **1899**, I, 327.
[5]) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 447 [1893].
[6]) Tissier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **29**, 367 [1893].
[7]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 266 [1886].
[8]) Schiff, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 385 [1887].
[9]) Charon, Annales de Chim. et de Phys. [7] **17**, 251 [1897].
[10]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 505 [1884].
[11]) Claisen u. Moritz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2121 [1889].
[12]) Arnold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **246**, 333 [1888].
[13]) Hamonet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **2**, 338 [1889].
[14]) Maire, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 286 [1908].
[15]) Blaise u. Maire, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 421 [1908].
[16]) Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1322 [1887].
[17]) Diels, Sielisch u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1334 [1906].

$$COCH_2CH_3$$
|

Propionylacetessigsäure $CH_3COCHCOOH$. Der Äthylester siedet unter 20 mm bei 111°. Sein Kupfersalz schmilzt bei 84°[1]).

Propionylchlorid C_2H_5COCl. Darstellung aus Propionsäure und Phosphortrichlorid. Siedep. 77,8—78,3° bei 724 mm. Spez. Gewicht 1,0646 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,40507 bei 20°[2]).

Propionylbromid C_2H_5COBr. Siedep. 103,5—104°. Spez. Gewicht 1,52 bei 9,5°[3]).

Propionyljodid C_2H_5COJ. Siedep. 127—128°[4]).

Propionylcyanid CH_3CH_2COCN. Aus Propionylchlorid und Silbercyanid. Siedep. 108 bis 110°. Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure Propionylformamid und Propionylameisensäure[5]).

Thiopropionsäure C_2H_5COSH. Das Kalisalz entsteht beim Kochen von Propionitril mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat.

Propionsäureanhydrid $\begin{matrix}C_2H_5CO\\C_2H_5CO\end{matrix}O$. Siedep. 168,55—169,5° unter 765 mm[6]). Siedep. 67,5° bei 18 mm. Verbrennungswärme 747,084 Cal.[7]). Volumen bei t° (bei 0° = 1) $1 + 0{,}0_2109109\,t + 0{,}0_538295\,t^2 + 0{,}0_8651461\,t^3$. Lichtbrechungsvermögen[8]). Beim Erhitzen mit fein verteilten Metallen auf 240° entstehen Kohlensäure, Diäthylketon, Wasserstoff, Propionaldehyd, propionsaure Salze und Kohlenstoff in wechselnder Menge[9]).

Dipropionylsuperoxyd $\begin{matrix}C_2H_5CO—O\\C_2H_5CO—O\end{matrix}$. Weniger explosiv als das Acetylderivat[10]).

Propionamid $C_2H_5CONH_2$. Aus Propionester und Ammoniak. Beim Behandeln von Propionitril mit Wasserstoffsuperoxyd[11]). Beim Erhitzen von Ammoniumpropionat auf 240°[12]). Die Darstellung erfolgt am besten durch Eintropfen von Propionylchlorid in höchst konzentriertes, stark gekühltes, wässeriges Ammoniak[13]). Blätter vom Schmelzp. 79° aus Chloroform. Siedep. 213°. Spez. Gewicht 0,9565 bei 76°. Molekularbrechungsvermögen für Natriumlicht 31,72[14]). Molekulare Verbrennungswärme 439,8 Cal.[15]).

Propionanilid $C_2H_5CONHC_6H_5$. Blättchen vom Schmelzp. 105°. Löslichkeit in Wasser von 24°: 0,42 : 100. Molekulare Verbrennungswärme 1168,0 Cal.[15]). Kryoskopisches Verhalten[16]). **Propion-o-toluid** $C_2H_5CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 87°[17]).

Propion-p-toluid $C_2H_5CONHC_6H_4CH_3$. Krystallmasse vom Schmelzp. 126°[18]). Siedep. 298—299°.

Propion-α-naphthalid $C_2H_5CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 116°[19]).

Propionsäurehydrazid $C_2H_5CONHNH_2$. Bei 6—8stündigem Kochen von Propionester mit Hydrazinhydrat. Siedep. 140° unter 16 mm. Schmelzp. 40°. Sehr zerfließlich[20]).

Propionylazid $C_2H_5CON_3$. Beim Umsetzen von salzsaurem Propionsäurehydrazid mit Natriumnitrit. Die Verbindung ist in reinem Zustande nicht bekannt[21]).

1) Bouveault u. Bongert, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 1046 [1902].
2) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 15 [1880].
3) Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **3**, 389 [1884].
4) Sestini, Bulletin de la Soc. chim. [2] **11**, 469 [1869].
5) Claisen u. Moritz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2121 [1880].
6) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 286 [1893].
7) Luginin, Jahresber. d. Chemie **1885**, 192.
8) Anderlini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 132 [1895].
9) Mailhe, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 814 [1909].
10) Clover u. Richmond, Amer. Chem. Journ. **29**, 191 [1903].
11) Deinert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 431 [1895].
12) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 981 [1882].
13) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2347 [1898].
14) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 172 [1893].
15) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
16) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 453 [1897].
17) Pictet u. Duparc, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3421 [1887].
18) Bischoff u. Walden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **279**, 172 [1894].
19) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
20) Curtius u. Hille, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 404 [1902].
21) Curtius u. Hille, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 408 [1902].

Propionsäurephenylhydrazid $C_2H_5CONHNHC_6H_5$. In der Kälte aus Phenylhydrazin und überschüssiger Propionsäure. Schmelzp. 160—160,5° (korr.) [1].

Propionitril, Äthylcyanid C_2H_5CN. Beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Barium mit Cyankali. Aus Propionamid und Phosphorpentoxyd [2]. Zinkäthyl absorbiert Cyan unter Bildung von Propionitril [3]. Die Darstellung erfolgt aus Diäthylsulfat mit wässeriger Cyankalilösung [4]. Zur Reinigung werden die über 90° siedenden Anteile einen Tag mit $^1/_5$ ihres Gewichts an Phosphorpentoxyd stehen gelassen und dann abdestilliert. Propionitril ist ein sehr heftiges Gift. Die tödliche Dosis beim Hunde ist ca. 0,03 g pro Kilogramm [5]. Schmelzp. —103,5° [6]. Siedep. 97,08° (korr.). Spez. Gewicht 0,80101 bei 0°; 0,7015 bei 97°. Molekularbrechungsvermögen 25,10 [7]. Spez. Wärme. Verdampfungswärme [8]. Molekulare Verbrennungswärme 460 Cal. [9]. Spez. Kohäsion und Oberflächenspannung [10]. Kritische Temperatur 285,7°. Kritischer Druck 41,2—41,4 Atm. Brechungsindex für Natriumlicht 1,364 bei 24,6° [11]. In Wasser ziemlich leicht löslich, aber durch Chlorcalcium aussalzbar. Verbindet sich direkt mit Brom und mit Aluminiumchlorid zu krystallisierenden Verbindungen.

Propenylamidoxim $CH_3CH_2C\overset{NOH}{\underset{NH_2}{<}}$. Durch Addition von Hydroxylamin an Propionitril [12].

Propioniminoäthyläther $CH_3C\overset{NH}{\underset{OC_2H_5}{<}}$. Das Chlorhydrat entsteht aus Propionitril, Alkohol und Salzsäure [13].

α-Chlorpropionsäure $CH_3CHClCOOH$. Das Chlorid wird bei der Destillation von trocknem milchsaurem Kalk mit Phosphorpentachlorid oder direkt durch Chlorieren von Propionylchlorid in der Hitze [14] erhalten und zerfällt mit 1 Mol. Wasser in die Säure und Chlorwasserstoff. Siedep. 186°. Spez. Gewicht 1,28 bei 0° [15]. Aus d- und l-Milchsäure entstehen die optisch aktiven α-Chlorpropionsäuren [16]. Das Chlorid der inaktiven Säure siedet bei 109—110° und besitzt das spez. Gewicht 1,2394. Die aktiven Chloride sieden bei 103—105°. Autoracemisation der Ester [17]. Asymmetrieprodukte der Ester [18].

β-Chlorpropionsäure CH_2ClCH_2COOH. Die Darstellung erfolgt durch Oxydation des Additionsproduktes von Salzsäure an Acrolein mit Salpetersäure [19]. Fettglänzende Blättchen vom Schmelzp. 41,5°. Siedep. 203—205°. Zerfällt beim Sieden teilweise in HCl und Acrylsäure. Das Chlorid siedet bei 143—145° und besitzt das spez. Gewicht 1,3307 [20].

α-α-Dichlorpropionsäure CH_3CCl_2COOH. Aus Brenztraubensäure durch Phosphorpentachlorid [21]. In der Kälte erstarrendes Öl vom Siedep. 185—190°. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure.

α-β-Dichlorpropionsäure $CH_2ClCHClCOOH$. Aus Glycerinsäure und Phosphorpentachlorid [22]. Bei der Oxydation von α-β-Dichlorhydrin. Kleine Nadeln vom Schmelzp. 50°. Siedet nicht unzersetzt. Durch Kochen wird sie leicht in Chlorwasserstoff und β-Chloracrylsäure gespalten.

[1]) Leighton, Amer. Chem. Journ. **20**, 677 [1898].
[2]) Dumas, Malaguti u. Leblanc, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 334 [1847].
[3]) Frankland u. Graham, Journ. Chem. Soc. **37**, 740 [1880].
[4]) P. Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3214 [1907]. — Kaufler u. Pommeranz, Sitzungsber. d. Wiener Akad., Math.-naturw. Kl. 110, II [1901].
[5]) Lang, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 251 [1894].
[6]) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].
[7]) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].
[8]) Luginin, Chem. Centralbl. **1900**, I, 451.
[9]) Lemoult, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1603 [1909].
[10]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 129 [1908].
[11]) Guye u. Mallet, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1315.
[12]) Nordmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2756 [1884].
[13]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1654 [1883].
[14]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 334 [1881].
[15]) Buchanan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 169 [1868].
[16]) Walker, Journ. Chem. Soc. **67**, 918 [1895].
[17]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1419 [1878].
[18]) Walker, Journ. of physical. Chemistry **13**, 574 [1909].
[19]) Moureu, Annales de Chim. et de Phys. [7] **2**, 157 [1894].
[20]) Henry, Bulletin de la Soc. chim. [2] **43**, 617 [1885].
[21]) Beckurts u. Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 386 [1878].
[22]) Werigo u. Werner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 167 [1873].

β-β-Dichlorpropionsäure $CHCl_2CH_2COOH$. Bei 40stündigem Erhitzen von β-Chloracrylsäure mit 40 proz. Salzsäure auf 80—85°. Prismatische Krystalle vom Schmelzp. 56°.

α-Brompropionsäure $CH_3CHBrCOOH$. Inaktive Säure. Durch Bromieren von Propionsäure nach Hell-Volhard-Zelinsky[1]). Glänzende Prismen vom Schmelzp. 24,5°. Siedep. 205,5° (korr.). Elektrisches Leitvermögen[2]). Die α-Brompropionsäure wird durch vorsichtige Krystallisation des Cinchoninsalzes aus Wasser in die aktiven Komponenten zerlegt[3]). Spez. Gewicht der aktiven Säure 1,7084 bei 20°. Spezifische Drehung für Natriumlicht —26,7° bei 20° für die Säure aus dem schwerlöslichen Cinchoninsalz. Das Chlorid siedet unter 12 mm Druck bei 27°.

β-Brompropionsäure CH_2BrCH_2COOH. Durch Oxydation des Additionsproduktes von Bromwasserstoff an Acrolein mit Salpetersäure[4]). Tafeln vom Schmelzp. 62,5°. Sehr leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit[5]).

α-α-Dibrompropionsäure CH_3CBr_2COOH. Beim Erhitzen von α-Brompropionsäure mit 1 Mol. Brom auf 180—200°[6]). Trimetrische Tafeln vom Schmelzp. 61°. Siedep. 221° unter geringer Zersetzung.

α-β-Dibrompropionsäure $CH_2BrCHBrCOOH$. Durch Oxydation des Acroleinbromids oder des Dibrompropylalkohols. Krystallisiert in kompakten Prismen vom Schmelzp. 51° oder in Tafeln, die bei 64° schmelzen. Beide Formen können durch Impfen des Schmelzflusses willkürlich hervorgerufen werden[7]). Siedet unter partieller Zersetzung bei 227°. Die Salze scheiden leicht Brommetalle ab. Elektrische Leitfähigkeit[5]).

β-β-Dibrompropionsäure $CHBr_2CH_2COOH$. Beim Erhitzen von β-Bromacrylsäure mit Bromwasserstoff auf 100°. Schmelzp. 71°[8]).

α-Jodpropionsäure $CH_3CHJCOOH$. Aus Milchsäure mit Phosphortrijodid. Dickes, in Wasser kaum lösliches Öl[9]).

β-Jodpropionsäure CH_2JCH_2COOH. Durch Addition von Jodwasserstoff an Acrylsäure[10]). Aus Glycerinsäure und Jodphosphor[11]). Glasglänzende, bei 82° schmelzende Krystallblätter. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther. Elektrische Leitfähigkeit[12]).

α-Nitrosopropionsäure $CH_3C(NOH)COOH$. Durch Oximierung der Brenztraubensäure. Kleine Krystallkörner, die sich bei 178° stürmisch zersetzen, ohne zu schmelzen. Bei der Reduktion durch Zinn und Salzsäure wird Alanin gebildet.

β-Nitrosopropionsäure (Aldoximessigsäure) $CHNOHCH_2COOH$. Krystalle, die unter Schäumen bei 117—118° schmelzen[13]). Elektrische Leitfähigkeit[14]).

β-Nitropropionsäure $CH_2NO_2CH_2COOH$. Aus β-Jodpropionsäure mit Silbernitrit. Kleine Schuppen aus Chloroform. Schmelzp. 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Chloroform, fast gar nicht in Ligroin[15]).

α-Cyanpropionsäure $CH_3CH(CN)COOH$. Aus Brompropionester in abs. Alkohol und Cyankali[16]). Eine Cyanpropionsäure soll bei der Oxydation von Wolle mit alkalischer Permanganatlösung entstehen[17]). Dieselbe enthält $1^1/_2$ Mol. Wasser und stellt ein amorphes gelbes Pulver dar, das sich oberhalb 140° zersetzt.

---

[1]) Zelinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2026 [1887].

[2]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 324 [1885].

[3]) Ramberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3354 [1900]. — Fischer u. Warburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **340**, 169 [1905].

[4]) Lederer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **42**, 384 [1890]. — Moureu, Annales de Chim. et de Phys. [7] **2**, 154 [1897].

[5]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 650 [1892].

[6]) Epstein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 688 [1897].

[7]) Haushofer, Jahresber. d. Chemie **1881**, 687.

[8]) Thomas-Mamert, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 734 [1894].

[9]) Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 352 [1867].

[10]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 1 [1873].

[11]) Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 226 [1861]. — v. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 3295 [1878].

[12]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 193 [1889].

[13]) v. Pechmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **264**, 286 [1891].

[14]) Hantzsch u. Miolati, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 18 [1892].

[15]) Lewkowitsch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 169 [1879].

[16]) Perkin u. Bone, Journ. Chem. Soc. **67**, 421 [1895].

[17]) Wanklyn u. Cooper, Philosophical Magazine [5] **7**, 356 [1879].

$CH_3CHCOOH$ (NHNH$_2$)

α-Hydrazinopropionsäure. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 181°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in abs. Alkohol und Äther[1]).

α-Hydroxylaminopropionsäure $C_3H_7O_3N$. Gummiartige Masse[2]).

β-Quecksilberdipropionsäure $Hg(CH_2CH_2COOH)_2$. Der Äthylester entsteht bei der Behandlung von β-Jodpropionester mit Natriumamalgam. Er wird durch kalte Natronlauge verseift. Krystalle aus heißem Wasser. Schmelzp. 148,5—149,5° unter Graufärbung. Feine, farb- und geruchlose Prismen[3]). Im Vergleich zu anderen Quecksilberpräparaten sehr wenig giftig, aber auch ohne Wirkung auf sekundäre Lues, trotz mehrfach wiederholter subcutaner Injektion von 0,02—0,04 g[4]).

α-Rhodanpropionsäure $CH_3CH(CNS)COOH$. Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 123°.

α-Sulfopropionsäure CH_3CHSO_3HCOOH. Aus α-Chlorpropionsäure beim Kochen mit neutralem Ammoniumsulfit. Sirup[5]).

β-Sulfopropionsäure $SO_3HCH_2CH_2COOH$. Aus β-Jodpropionsäure und neutralem Ammoniumsulfit. Schmelzp. 68—69°. Zerfließlich, äußerst leicht löslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Äther[6]).

α-Diazopropionsäure. Der Methylester entsteht aus Alaninesterchlorhydrat und Natriumnitrit bei 0°. Siedep. 53—55° bei 15 mm Druck[7]).

Buttersäure, Butansäure.

Mol.-Gewicht 88,06.

Zusammensetzung 54,50% C, 9,16% H, 36,34% O. $C_4H_8O_2 = CH_3(CH_2)_2COOH$.

Vorkommen: Als Hexylester im Öl von Heracleum giganteum[8]). Als Octylester in den Pastinaken[9]). Im rohen Holzessig[10]). Als Ester im Tuberosenöl[11]). In der Kuhbutter als Glycerid, in einer Menge von ca. 2%[12]). Im Fliegenpilz, Amanita muscaria[13]). Im Schweiß[14]). In der Fleischflüssigkeit[15]). Im Dickdarminhalt und in den Faeces[16]). In den flüssigen Absonderungen der Lautkäfer[17]). Im Limburger Käse[18]). In Mumien[19]). Im Braunkohlenteer[20]). Als freie Säure und Monobutyrin im Rohglycerin[21]).

Bildung: Beim Ranzigwerden der Fette[22]) und bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure[23]). Bei der Fäulnis der Glutaminsäure entstehen 58,6% der theoretisch möglichen Menge an Buttersäure[24]). Bei der Fäulnis des Fibrins[25]). Aus Fibrin durch Streptokokkengärung[26]). Bei der Oxydation von Albuminaten mit Chromsäure[27]). Aus Rohrzucker, Trau-

[1]) Thiele u. Bailey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **303**, 85 [1898].
[2]) Werner u. Sonnenfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3354 [1894].
[3]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 387 [1907].
[4]) v. Mering, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 388 [1907].
[5]) Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 5 [1874].
[6]) Rosenthal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 16 [1886].
[7]) Curtius u. Lang, Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 559 [1891].
[8]) Franchimont u. Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 198 [1872].
[9]) Renesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 80 [1873].
[10]) Krämer u. Grodski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1356 [1878].
[11]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1459 [1903].
[12]) Chevreul, Recherches sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823. S. 115.
[13]) Heinisch u. Zellner, Monatshefte f. Chemie **25**, 537 [1904].
[14]) Schottin, Jahresber. d. Chemie **1852**, 704.
[15]) Scherer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 196 [1849].
[16]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 148 [1879].
[17]) Pelouze, Jahresber. d. Chemie **1856**, 716.
[18]) Iljenko u. Laskowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 85 [1845]. — Iljenko, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **63**, 268 [1847].
[19]) Schmidt, Chem.-Ztg. **32**, 769 [1908].
[20]) Rosenthal, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 222 [1903].
[21]) Bergh, Pharmaz. Ztg. **52**, 880 [1907].
[22]) Scala, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 307 [1908].
[23]) Redtenbacher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 49 [1846].
[24]) Brasch u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 303 [1908].
[25]) Wurtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 291 [1844].
[26]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1863 [1897].
[27]) Guckelberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 68 [1847].

benzucker, Milchsäure, Glycerin, Glucosamin, Oxyvaleriansäure durch Buttersäuregärung[1]). Bei der ammoniakalischen Gärung des Harns[2]). Aus Harnfarbstoff durch Kalischmelze[3]). Bei der Autolyse der Leber[4]). Beim Überleiten von Kohlenoxyd bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat[5]). Bei der Reduktion von Crotonsäure durch Wasserstoff und fein verteiltes Nickel[6]). Aus Chitin durch Kalischmelze[7]) oder Hydrolyse mit Salzsäure[8]).

Darstellung: Die Darstellung der Buttersäure geschieht durch Vergärung von Rohrzucker, Traubenzucker oder Stärke. Beispiele: 100 g Kartoffelstärke, 0,1 g phosphorsaurer Kalk, 0,02 g Magnesiumsulfat, 1 g Salmiak und 50 g Calciumcarbonat werden mit 2 l Wasser auf 40° erwärmt und mit einem Buttersäure erzeugenden Organismus, etwa Bacillus subtilis, in Reinkultur geimpft. Die Gärung verläuft in 10 Tagen und liefert ungefähr 37,4 g roher Buttersäure[9]).

Verfahren von Pribram. Man bereitet Stärkekleister aus 2 kg Stärke und 60 l Wasser, vermengt ihn mit 600 g blutfreier, frischer, fein zerschnittener Kalbsleber, überläßt das Gemisch sich selbst und fügt nach einigen Stunden noch 1½ kg Kreide zu. Dauer der Gärung 14 Tage[10]).

Buttersäurebildner sind neben dem obenerwähnten Bacillus subtilis[11]) Clostridium butyricum, Granulobacter saccharo-butyricum, Bacterium coli commune[12]), Bacillus boocopricus[13]), ferner bildet auch Bacterium lactis aerogenes Escherich[14]) aus milchsauren Salzen Buttersäure. Die Reinigung der Buttersäure geschieht dadurch, daß nach vorläufiger Fraktionierung die Buttersäurefraktion in den Äthylester übergeführt und dieser durchgreifend fraktioniert wird. Der reine Buttersäureäthylester wird mit Kalkmilch verseift und aus dem Kalksalz die Buttersäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt[15]).

Nachweis und Bestimmung: Der Nachweis der Buttersäure neben Isobuttersäure geschieht durch Darstellung der Kalksalze, von denen das der normalen Säure in heißem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem, während das Kalksalz der Isobuttersäure sich umgekehrt verhält. Bestimmung der Buttersäure neben Essigsäure[16]). Die Trennung der Buttersäure von Ameisen-, Essig- und Propionsäure kann man durch Auslaugen der trocknen Barytsalze mit abs. Alkohol erreichen. Dabei lösen sich bei 30° in 1000 T. abs. Alkohol 0,055 T. Bariumformiat, 0,284 T. Bariumacetat, 2,61 T. Bariumpropionat und 11,717 T. Bariumbutyrat[17]). Das Bariumbutyrat darf zur Wägung nur bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden. Nach Haberlandt sind die Zahlen Lucks falsch und ist die Methode durch das bei der Essigsäure geschilderte Trennungsverfahren zu ersetzen[18]). Trennung der Buttersäure von Capron-, Capryl- und Caprinsäure[19]). Zum qualitativen Nachweis der Buttersäure ist empfohlen worden, die zu prüfende Substanz mit trocknem Kaliumäthylsulfat zu erhitzen, wobei der charakteristische Geruch des Buttersäureäthylesters auftritt[20]).

---

[1]) Baginsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 462 [1888]. — Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 52 [1878]. — Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 151 [1880]. — Gracosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 53 [1879]. — Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1348 [1876].

[2]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 268 [1889].

[3]) Udránsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 559 [1887]; **12**, 54 [1888].

[4]) Magnus-Levy, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1902**, 365.

[5]) Geuther u. Fröhlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 306 [1880].

[6]) Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 73 [1909].

[7]) Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 218 [1878/79].

[8]) Sundvik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 388 [1881].

[9]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 52 [1878].

[10]) Pribram, Jahresber. d. Chemie **1879**, 614.

[11]) Vandevelde, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 384 [1883/84].

[12]) Baginsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 363 [1889].

[13]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2726 [1896].

[14]) Baginsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 462 [1888].

[15]) Bannow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2552 [1886]. — Meyer-Jakobson, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. **1**, 531. 1907.

[16]) Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 470 [1904].

[17]) Luck, Zeitschr. f. analyt. Chemie **10**, 185 [1871].

[18]) Haberland, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 207 [1899].

[19]) Wein, Sitzungsber. d. physikal.-med. Soc. in Erlangen **1877**, Sitzung v. 15. Jan.

[20]) Castellana, Gazzetta chimica ital. **36**, 1, 106 [1906].

Physiologische Eigenschaften: Buttersäure besitzt einen besonders im verdünnten Zustand unangenehmen Fettsäuregeruch. Nach Verfütterung von Buttersäure sind die flüchtigen Fettsäuren des Harns nur ganz wenig vermehrt[1]). Buttersäure vermehrt beim Diabetiker die Menge der ausgeschiedenen Acetonkörper[2]). Sie erweist sich bei der Durchblutung der isolierten Leber als energischer Acetessigsäurebildner[3]). Buttersäure wird in 0,2, 0,05 und 0,01 proz. Lösung bei Gegenwart mineralischer Nährstoffe von Schimmel- und Hefepilzen und Bakterien als Kohlenstoffquelle ausgenutzt[4]). Buttersäure lähmt die motorischen Nervenendigungen, ohne gleichzeitig die Contractilität des Muskels aufzuheben[5]). Einfluß pharmakologischer Agenzien auf den Abbau der Buttersäure im Organismus[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Buttersäure ist ein farbloses Öl vom Siedep. 163,5° (korr.). Schmelzp. —6,7°[7]). Siedep. 30,3° bei 0,1 mm; 64,3° bei 10 mm; 75,9° bei 20,1 mm[7]). Dampftension[8]). Spez. Gewicht 0,9599 bei 19,10, 0,8983 bei 80,9°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,39906 bei 20°[9]). Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen[10]). Molekularbrechungsvermögen 35,91[11]). Absorptionsspektrum[12]). Ausdehnung von 0—100° 100 : 107,313]). Kryoskopisches Verhalten[14]). Ebullioskopisches Verhalten[15]). Kritische Temperatur 354,74°[16]). Diffusionskoeffizient[17]). Molekulare Verbrennungswärme 524,4 Cal.[18]), Dissoziationskonstante $1{,}45 \cdot 10^{-5}$[19]). Elektrische Leitfähigkeit[20]). Leitfähigkeit der Lösung von Buttersäure in flüssigem Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff[21]). Dielektrizitätskonstante[22]). Esterifizierungskonstante[23]). Amidierungsgeschwindigkeit[24]). Reaktionsfähigkeit in alkoholischer Lösung[25]). Spezifische Wärme, Hydratationswärme und spez. Gewicht der Hydrate[26]). Dampfdruckerniedrigung wässeriger Lösungen[27]). Capillarität wässeriger Lösungen[28]). Hydrate und innere Reibung[29]).

Normalbuttersäure mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis, kann aber durch Chlorcalcium aus den Lösungen wieder abgeschieden werden. Sie bildet Additionsprodukte mit Chlorcalcium[30]). Magnesiumjodid[31]) und Pyridin[32]). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes in wässeriger, angesäuerter Lösung entsteht Hexan, Propylbutyrat und Isopropylbutyrat[33]). Bei andauerndem Kochen mit starker Salpetersäure wird Bernsteinsäure erhalten. Beim Er-

[1]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 383 [1882/83].
[2]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903]. — Löb, Centralbl. f. d. ges. Physiol. u. Pathol. d. Stoffw. **3**, 198 [1902]. — Bär u. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 89 [1906].
[3]) Embden, Salomon u. Schmidt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 147 [1906]
[4]) Bokorny, Milchztg. **26**, 18 [1907].
[5]) Karczag, Zeitschr. f. Biol. **53**, 93 [1909].
[6]) Bär u. Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 441 [1910].
[7]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 37 [1894].
[8]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 592 [1898].
[9]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 182 [1899].
[10]) Falk, Chem. Centralbl. **1909**, I, 815.
[11]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 164 [1893].
[12]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
[13]) Thörner, Zeitschr. f. chem. Apparatenkde. **3**, 165 [1908].
[14]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[15]) Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 129 [1907].
[16]) Brown, Journ. Chem. Soc. **89**, 311 [1906].
[17]) Eucken, Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 106 [1907].
[18]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 111 [1894].
[19]) Bauer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **56**, 215 [1906].
[20]) Barmwater, Zeitschr. f. physikal. Chemie **56**, 233 [1906].
[21]) Archibald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1416 [1907].
[22]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[23]) Goldschmidt u. Udby, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 728 [1908].
[24]) Menschutkin, Krieger u. Ditrich, Chem. Centralbl. **1903**, 1, 1121.
[25]) Petersen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 390 [1906].
[26]) Lüdeking, Annalen d. Physik [2] **27**, 72 [1886]; Jahresber. d. Chemie **1886**, 215.
[27]) Konowalow, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1373.
[28]) Szyszkowski, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 385 [1908].
[29]) Tsakalotos, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1146 [1908].
[30]) Menschutkin, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1216.
[31]) Menschutkin, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1482.
[32]) Tsakalotos, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 242 [1908].
[33]) Petersen, Chem. Centralbl. **1897**, II, 519.

hitzen von Buttersäure mit Zinkstaub auf 300° entsteht buttersaures Zink, Butyraldehyd und Dipropylketon[1]). Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei 37° führt zu Acetessigsäure, Aceton, Propionaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure[2]). Beim Überleiten der Dämpfe über erhitztes Calciumcarbid bildet sich Dipropylketon[3]).

Salze: Aussalzbarkeit der Alkalisalze[4]). Elektrisches Leitvermögen der Alkalisalze[5]). $C_4H_7O_2Na$. Löslichkeit in Amylalkohol 0,1 : 100, in siedendem Aceton 0,04 : 100[6]). — $C_4H_7O_2K$. Prismen aus abs. Alkohol. — $(C_4H_7O_2)_2Mg + 5\,H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen, Leitfähigkeit[7]) — $(C_4H_7O)_2Ca + H_2O$. Krystallisiert bei freiwilliger Verdunstung in rhombischen Blättchen, aus kochenden Lösungen in rhombischen Prismen. 100 T. Wasser von 0—64° lösen $20{,}31 - 0{,}135004 \cdot t + 0{,}0008985 \cdot t^2$ Teile wasserfreies Salz. Das Minimum der Löslichkeit liegt bei ungefähr 70°[8]). Bei 14° löst sich 1 T. in 3,5 T. Wasser[9]). Beim Kochen der kalt gesättigten wässerigen Lösung werden 23% der bei 0° gelösten Menge gefällt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf. — $(C_4H_7O_2)_2Ba + 4\,H_2O$. Krystallisiert wie das Calciumsalz. 100 T. Wasser lösen bei 0—40° $37{,}42 - 0{,}088903 \cdot t + 0{,}0012226 \cdot t^2$ Teile, bei 40—82° $35{,}86 + 0{,}0259649\,(t - 40) + 0{,}0032707\,(t - 40)^2$ T. wasserfreies Salz. Das Minimum der Löslichkeit liegt bei 40°[8]). — $(C_4H_7O_2)_2Sr + H_2O$. Monokline Prismen. Löslichkeit bei 20° in Wasser 39,2 : 100[9]). — $(C_4H_7O_2)_2Zn + 2\,H_2O$. Monokline Prismen. Bei 16° lösen sich 10,7 T. wasserhaltiges Salz in 100 T. Wasser. Beim Erwärmen scheidet sich ein basisches Salz ab[10]). — $(C_4H_7O_2)_2Pb$. Sehr langsam erstarrendes Öl[11]) — $(C_4H_7O_2)_4Pb$[12]). — $(C_4H_7O_2)_2Cu + 2\,H_2O$. Monokline Krystalle. — $C_4H_7O_2Ag$. Beim Erkalten der wässerigen Lösung Nadeln, beim langsamen Verdunsten monokline Prismen. Löslichkeit in 100 T. Wasser von t° $0{,}366 + 0{,}00515752\,(t - 0{,}6) + 0{,}0000498771\,(t - 0{,}6)^2$[13]). — Cersalz $(C_4H_7O_2)_3Ce$. Krystallisiert aus Alkohol[14]).

Derivate: Methylbutyrat $C_3H_7CO_2CH_3$. Siedep. 102,3° bei 760 mm. Spez. Gewicht bei 0° 0,92006. Dampftension. Kritischer Druck und kritische Temperatur[15]). Elektrische Leitfähigkeit[16]). Molekularattraktion[17]). Bildet eine Additionsverbindung mit Gombergs „Triphenylmethyl“[18]). Verbrennungswärme 851,250 Cal.[19]). Verdampfungswärme 77,3 Cal.[20]). Ausdehnungskoeffizient[21]).

Äthylbutyrat $C_3H_7CO_2C_2H_5$. Mol.-Gewicht 116,1. Zusammensetzung: 62,01% C, 10,42% H, 27,57% O. Entsteht aus Acetessigester mit Nickel und Wasserstoff[22]). Spaltung durch Abrin[23]). Synthese und Spaltung durch Platinschwarz[24]). Einwirkung von Anionen und Kationen auf die Spaltung durch Pankreasferment[25]). Hydrolyse durch Lipase aus Schweineleber[26]). Freie Buttersäure wirkt hemmend auf die Pankreasspaltung des Äthyl-

---

[1]) Mailhe, Chem.-Ztg. **33**, 242 [1909].
[2]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 77 [1908].
[3]) Haehn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1704 [1906].
[4]) Cohn, Chem.-Ztg. **31**, 855 [1907].
[5]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 99—104 [1887]; **3**, 175 [1889].
[6]) Holzmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 433 [1898].
[7]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 532 [1887].
[8]) Deszathy, Monatshefte f. Chemie **14**, 252 [1893].
[9]) Grünzweig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 206 [1872].
[10]) Linnemann u. Zotta, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 177 [1872].
[11]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 361 [1866]. — Bulk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 66 [1866].
[12]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1665 [1903].
[13]) Raupenstrauch, Monatshefte f. Chemie **6**, 588 [1885].
[14]) Wolff, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **45**, 89 [1905].
[15]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1231 [1893].
[16]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 160 [1894].
[17]) Mills, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1019.
[18]) Gomberg u. Cone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1335 [1905].
[19]) Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [6] **8**, 130 [1886].
[20]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 343 [1886].
[21]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 314 [1883].
[22]) Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 78 [1909].
[23]) Braun u. Behrendt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1903 [1903].
[24]) Neilson, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 191 [1904].
[25]) Neilson u. Brown, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 335 [1904].
[26]) Kastle, Johnston u. Elvove, Amer. Chem. Journ. **31**, 521 [1904].

butyrats ein[1]). Siedep. 119,9° bei 760 mm. Schmelzp. — 93,3° [2]). Spez. Gewicht 0,89957 bei 0°, 0,8978 bei 18°. Ausdehnungskoeffizient[3]). Verdampfungswärme 71,5[4]). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[5]). Lichtbrechungsvermögen[6]). Elektrische Leitfähigkeit[7]). Verseifungsgeschwindigkeit[8]). Beim Erhitzen mit Orthophosphorsäure zerfällt das Äthylbutyrat in Buttersäure und Äthylen[9]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[10]).

Normalpropylbutyrat $C_3H_7CO_2C_3H_7$. Siedep. 142,7° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,8789 bei 15°. Ausdehnungskoeffizient[11]). Verdampfungswärme 66,2 Cal.[12]). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[5]). Elektrische Leitfähigkeit[13]).

Isopropylbutyrat $C_3H_7CO_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 128°. Spez. Gewicht 0,8787 bei 0°. Spez. Zähigkeit[14]).

Normalbutylbutyrat $C_3H_7CO_2C_4H_9$. Siedep. 164,8° (korr.). Spez. Gewicht 0,8885 bei 0°, 0,8718 bei 20° [15]). Ausdehnung $V = 1 + 0{,}0010402 \cdot t + 0{,}0_5 12306 \cdot t^2 + 0{,}0_8 35228 \cdot t^3$ [16]).

Isobutylbutyrat $C_3H_7CO_2C_4H_9$. Siedep. 157—158° bei 763,2 mm. Spez. Gewicht 0,7269 bei 157° [17]). Verdampfungswärme 61,9[12]). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[18]). Elektrische Leitfähigkeit[13]).

Normalamylbutyrat $C_3H_7CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 184,8°. Spez. Gewicht 0,8832 bei 0°. Volumen bei t°: $1 + 0{,}0009791 \cdot t + 0{,}0_5 158 \cdot t^2 + 0{,}0_8 16568 \cdot t^3$ [16]).

Isoamylbutyrat $C_3H_7CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 178,6° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,882306 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[11]). Verdampfungswärme 59,4. Elektrische Leitfähigkeit[13]). Spaltung durch Fermente[19]).

Butyrat des l-Amylalkohols ($[\alpha]_D = -4{,}4°$) $C_3H_7CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 173—176° bei 726 mm. Spez. Gewicht 0,862 bei 20°. Brechungsindex 1,4112 bei 20,4°. Spezifische Drehung bei 20° in unverdünntem Zustand +2,46° [20]), +2,81° [21]).

Hexylbutyrat $C_3H_7CO_2C_6H_{13}$. Findet sich im Öl von Heracleum giganteum[22]). Siedep. 205,1°. Spez. Gewicht 0,8825 bei 0°. Ausdehnung $V_t = 1 + 0{,}0009481 \cdot t + 0{,}0_5 12205 \cdot t^2 + 0{,}0_8 25055 \cdot t^3$ [23]).

Normalheptylbutyrat $C_3H_7CO_2C_7H_{15}$. Siedep. 225,2°. Spez. Gewicht 0,8827 bei 0°. Volumen bei t°: $1 + 0{,}0009119 \cdot t + 0{,}0000013663 \cdot t^2 + 0{,}00_9 9092 \cdot t^3$ [23]).

Octylbutyrat $C_3H_7CO_2C_8H_{17}$. Im Öl der Früchte von Pastinaca sativa[24]). Siedep. 244—245°. Spez. Gewicht 0,8753 bei 0°. Volumen bei t° $1 + 0{,}0009004 \cdot t + 0{,}0_5 10729 \cdot t^2 + 0{,}0_8 15116 \cdot t^3$ [23]).

Cetylbutyrat $C_3H_7CO_2C_{16}H_{33}$. Schmelzp. 20°. Siedep. 260—270° unter 202 mm. Spez. Gewicht 0,856 bei 20° [25]).

Allylbutyrat $C_3H_7CO_2C_3H_5$. Siedep. 142,5—143° bei 772 mm. Spez. Wärme bei t° $0{,}4330 + 0{,}00088 \cdot t$ [26]).

---

[1]) Kalabukow u. Terroine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 712 [1908].
[2]) Guttman, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 345 [1907].
[3]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 318 [1883].
[4]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 343 [1886].
[5]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 80 [1884].
[6]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Pas **12**, 277 [1893].
[7]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 160 [1894].
[8]) Trautz u. Volkmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 53 [1908].
[9]) Raikow u. Tischkow, Chem.-Ztg. **29**, 1273 [1906].
[10]) Richards u. Matthews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 599 [1908].
[11]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 322 [1883].
[12]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886].
[13]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 166 [1894].
[14]) Pribram u. Handel, Monatshefte f. Chemie **2**, 690 [1881].
[15]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 170 [1871].
[16]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 269 [1886].
[17]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 333 [1883].
[18]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 81 [1884].
[19]) Dietz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 279 [1907].
[20]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 281 [1896].
[21]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 573 [1896].
[22]) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 198 [1872].
[23]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 270—272 [1886].
[24]) Renesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 80 [1873].
[25]) Dollfus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 285 [1864].
[26]) Schiff, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 385 [1887].

Äthylenglykolmonobutyrat $C_2H_4(OH)OCOC_3H_7$. Aus Glykol und 1 Mol. Buttersäure bei 200°[1]). Siedep. 220°. Unlöslich in Wasser.

Äthylenglykoldibutyrat $C_2H_4(OCOC_3H_7)_2$. Siedep. 240°. Spez. Gewicht 1,024 bei 0°[2]).

Acetobutyrin $C_2H_4(OCOCH_3)(OCOC_3H_7)$. Aus Acetochlorhydrin und buttersaurem Silber. Siedep. 212°[3]).

α-Monobutyrin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_3H_7 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Siedep. 269—271° unter 16 mm Druck 160—163°[4]).

α-Dibutyrin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_3H_7 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OCOC_3H_7 \end{array}$$

Siedep. 279—280°, unter 19 mm 173—176°[4]).

β-Dibutyrin

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOCOC_3H_7 \\ | \\ CH_2OCOC_3H_7 \end{array}$$

Siedep. 273—275°, bei 19 mm 166—168°.

Tributyrin $C_3H_5(OCOC_3H_7)_3$. Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Buttersäure unter Entfernung des entstandenen Wassers durch einen schwachen Luftstrom[4]). Dickes Öl. Siedep. 287—288°, unter 24 mm 184—186°[4]). Spez. Gewicht 1,0324 bei 20°. Brechungsindex 1,48587 bei 20°[5]).

β-Acetodibutyrin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_3H_7 \\ | \\ CHOCOCH_3 \\ | \\ CH_2OCOC_3H_7 \end{array}$$

Farbloses Öl von esterartigem Geruch und bitterem Geschmack. Siedep. 288—291°, bei 16 mm 173—175°.

β-Benzodibutyrin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_3H_7 \\ | \\ CHOCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2OCOC_3H_7 \end{array}$$

Aus Benzodichlorhydrin und Natriumbutyrat. Dickes Öl von bitterem Geschmack. Siedep. 230—233° bei 18 mm[4]).

Quercitmonobutyrat $C_6H_{11}O_5(OCOC_3H_7)$. Aus Quercit und 2—3 T. Buttersäure bei 100—115°[6]). Halbfeste Masse. Löslich in Äther, weniger in Alkohol und noch weniger in Wasser.

Quercittributyrat $C_6H_9O_5(OCOC_3H_7)_3$. Aus Quercit und 15 T. Buttersäure bei 150 bis 160°. Sirup, löslich in Alkohol und Äther.

Quercitpentabutyrat $C_6H_7O_5(OCOC_3H_7)_5$. Aus dem Tributyrat und 20 T. Buttersäure bei 120°. Bitterer Sirup. Wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol, sehr leicht in Äther.

Mannitandibutyrat $C_6H_{10}O_5(OCOC_3H_7)_2$. Aus Mannit und Buttersäure bei 200°. Halbflüssige Masse, mit mikroskopischen Krystallen untermengt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther[7]).

[1]) Lourenço, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 267 [1863].
[2]) Würtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **55**, 434 [1859].
[3]) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 117 [1860].
[4]) Guth, Zeitschr. f. Biol. [N. F.] **26**, 94ff. [1903].
[5]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 189 [1899].
[6]) Brunier, Annales de Chim. et de Phys. [5] **15**, 48 [1878].
[7]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 319 [1856].

Mannitantetrabutyrat $C_6H_8O_5(OCOC_3H_7)_4$. Aus Mannit und überschüssiger Buttersäure bei 200—250°. Flüssig[1]).

Dulcitandibutyrat $C_6H_{10}O_5(OCOC_3H_7)_2$. Aus Dulcit und Buttersäure bei 200°. Ölig, sehr leicht löslich in Äther und abs. Alkohol[2]).

Perseitheptabutyrat $C_7H_9(OCOC_3H_7)_7$. Sirup, löslich in Alkohol und Äther.

Acetolbutyrat $CH_3COCH_2OCOCH_3$. Siedep. 106—107° unter 25 mm Druck. Das Semicarbazon bildet Nadeln vom Schmelzp. 82—83° (korr.) aus Äther[3]).

Phenylbutyrat $C_3H_7O_2C_6H_5$. Siedep. 227—228° (korr.). Spez. Gewicht 1,03644 bei 0°, 1,02685 bei 15°[4]).

Benzylbutyrat $C_3H_7CO_2CH_2C_6H_5$. Siedep. 238—240°. Spez. Gewicht 1,016 bei 16°.

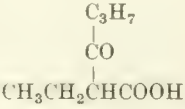
Butyrylchromsäure $Cr\begin{matrix}OH\\O_2\end{matrix}(OCOCH_3H_7)_2$. Durch Lösen von Chromsäure in Buttersäure. Dunkelbraunes, amorphes, hygroskopisches Pulver[5]).

Butyrylameisensäure $C_3H_7COCOOH$. Beim Zerlegen von Butyryleyanid mit Salzsäure in der Hitze[6]). Beim Verseifen von Äthyloxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze[7]).

Butyrylessigsäure $C_3H_7COCH_2COOH$. Durch Hydratation der Normalpropylpropiolsäure[8]). Der Äthylester entsteht bei der Spaltung des Butyrylacetessigsäureesters mit Ammoniak. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 101° bei 20 mm. Spez. Gewicht 1,007 bei 0°[9]).

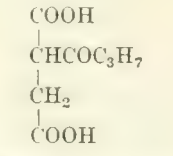
β-Butyrylpropionsäure $C_3H_7CO(CH_2)_2COOH$. Bei der Spaltung von Butyrylbernsteinsäuredimethylester mit 10 proz. Salzsäure. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 46—47° aus siedendem Petroläther. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln[10]).

α-Butyrylbuttersäure



Der Äthylester entsteht aus α-Brombuttersäure und Magnesium. Siedep. 223° bei 755 mm. Bei der Verseifung entsteht Dipropylketon[11]). Die freie Säure ist flüssig und siedet nicht ganz unzersetzt bei 217—219°. Spez. Gewicht 0,9713 bei 0°[12]).

Butyrylbernsteinsäure



Der Dimethylester wird aus Butyrylessigsäuremethylester mit Chloressigsäuremethylester und Natrium erhalten. Farbloses Öl vom Siedep. 153—154° bei 25 mm und dem spez. Gewicht 1,125 bei 0°[10]).

Butyrylchlorid C_3H_7COCl. Molekulargewicht 106,51. Zusammensetzung: 45,06% C, 6,62% H, 33,29% Cl, 15,03% O. Man setzt 96 T. Buttersäure mit 100 T. Phosphortrichlorid um und reinigt durch Destillation[13]). Siedep. 100—101,5°. Spez. Gewicht 1,0277 bei 20°[14]). Durch Natriumamalgam wird das Butyrylchlorid in Dibutyryl übergeführt. Durch

[1]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 319 [1856].
[2]) Berthelot, Chimie organique synthétique **2**, 210 [1860].
[3]) Maquenne, Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 13 [1890].
[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 548 [1889].
[5]) Pictet u. Genequand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2218 [1903].
[6]) Moritz, Journ. Chem. Soc. **39**, 17 [1881].
[7]) Fichter u. Willmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2386 [1904].
[8]) Moureu u. Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 753 [1903].
[9]) Bongert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 820 [1902].
[10]) Bouveault u. Bongert, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 1088 [1902].
[11]) Zeltner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 592 [1908].
[12]) Hammonet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **2**, 388 [1889].
[13]) Burcker, Annales de Chim. et de Phys. [5] **26**, 468 [1882].
[14]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 19 [1880].

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das unverdünnte Butyrylchlorid entsteht ein Triketon $C_{12}H_{18}O_3$, in dünner Chloroformlösung Butyron und Buttersäure[1]).

Butyrylbromid C_3H_7COBr. Aus Buttersäure und Bromphosphor. Siedep. 128°[2]).

Butyryljodid C_3H_7COJ. Siedep. 146—148°[3]). Wird aus trocknem Kaliumbutyrat und Phosphortrijodid dargestellt.

Butyrylcyanid C_3H_7COCN. Aus Cyansilber und Butyrylchlorid im Rohr bei 110°. Siedep. 133—137°. Durch Salzsäure wird es in der Kälte in Butyrylformamid umgewandelt, während in der Hitze Butyrylameisensäure entsteht[4]). Polymerisiert sich leicht zu einer bimolekularen Verbindung.

Butyrylrhodanid C_3H_7COCNS. Aus Butyrylchlorid und Rhodanblei. Siedep. 180° unter Zersetzung[5]).

Buttersäureanhydrid $\begin{matrix}C_3H_7CO\\C_3H_7CO\end{matrix}$ O. Zur Darstellung erhitzt man 1 Mol. Butyrylchlorid mit 1 Mol. Buttersäure zunächst 1 Stunde im Wasserbad, dann 9 Stunden unter allmählicher Steigerung der Temperatur im Ölbad[6]).

Butyrylsuperoxyd $\begin{matrix}C_3H_7CO-O\\C_3H_7CO-O\end{matrix}$. Bildet sich bei vorsichtigem Vermischen von Buttersäureanhydrid mit Bariumsuperoxyd. In Wasser wenig lösliches Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Knall. Besitzt stark oxydierende Eigenschaften[7]).

Butyrylnitrat $C_3H_7CONO_2$. Hellgelbe Flüssigkeit. Entsteht aus Butyrylchlorid und Silbernitrat. Zersetzt sich beim Erhitzen mit scharfem Knall[8]).

Normalbutyramid $C_3H_7CONH_2$. Mol.-Gewicht 87,10. Zusammensetzung: 55,11% C, 10,41% H, 16,12% N, 18,36% O. Man läßt rohes Butyrylchlorid in stark gekühltes, konz. wässeriges Ammoniak eintropfen[9]). Rhombisch-bipyramidale Plättchen[10]). Molekulare Verbrennungswärme 596,1 Cal.[11]). Dichte der Lösungen[12]). Viscosität der Lösungen[13]). Läßt sich auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Methylbutyrat und Ausschütteln mit Chloroform darstellen[14]).

Butyryldiäthylamid $C_3H_7CON(C_2H_5)_2$. Aus Butyrylchlorid und 2 Mol. Diäthylamin. Physiologische Wirkung[15]).

Butyranilid $C_3H_7CONHC_6H_5$. Blättchen aus schwachem Alkohol. Schmelzp. 90°. Siedet unzersetzt[16]). Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Monokline Krystalle von tetragonalem Habitus. Vollkommene basale Spaltbarkeit[12]). Bildungsgeschwindigkeit[17]).

Butyryl-o-toluidid $C_3H_7CONHC_6H_4CH_3$. Bildungsgeschwindigkeit[17]).

Butyryl-p-toluidid $C_3H_7CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 74°. Weiße glänzende Nadeln aus Wasser[18]).

Butyryl-α-naphthalid[19]) $C_3H_7CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 120°.

Butyrylharnstoff $C_3H_7CONHCONH_2$. Entsteht durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Harnstoff. Blättchen vom Schmelzp. 176°[20]).

Butyrylphenylharnstoff $C_3H_7CONHCONHC_6H_5$. Feine Nadeln vom Schmelzp. 99°[21]).

---

[1]) Combes, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 710 [1894].
[2]) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1857**, 344, Anm.
[3]) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1857**, 344.
[4]) Moritz, Journ. Chem. Soc. **39**, 16 [1881].
[5]) Miquel, Annales de Chim. et de Phys. [5] **11**, 295 [1877].
[6]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 180 [1872].
[7]) Brodie, Jahresber. d. Chemie **1863**, 318.
[8]) Francis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3800 [1906].
[9]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2348 [1898].
[10]) Kahrs, Zeitschr. f. Krystallogr. **40**, 475 [1905].
[11]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[12]) Fawsitt, Proc. Royal Soc. **20**, 42 [1904].
[13]) Fawsitt, Journ. Chem. Soc. **93**, 1004 [1908].
[14]) Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **27**, 43 [1906].
[15]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 125 [1904].
[16]) Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **87**, 166 [1853].
[17]) Goldschmidt u. Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 99 [1906].
[18]) Fichter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 323 [1906].
[19]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
[20]) Moldenhauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 101 [1855].
[21]) Pinner, Die Imidoäther. S. 124.

Butyronitril C_3H_7CN. Aus buttersaurem Ammoniak mit Phosphorpentoxyd[1]). Aus Acetonitril, Natrium und Jodäthyl[2]). Siedep. 118,5°. Spezifisches Gewicht 0,795 bei 12,5°. Verdampfungswärme 114,88 Cal.[3]). Bei der Reduktion mit der Devardschen Legierung entsteht Butyraldehyd, Butylamin, Dibutylamin und Ammoniak[4]). Kritische Temperatur 309°. Kritischer Druck 37,4 Atmosphären. Brechungsindex für Natriumlicht bei 24° 1,3816[5]). 1 ccm 40proz. Lösung von Butyronitril tötete ein Kaninchen von 1400 g[6]). Macht Krämpfe, Opisthotonus, Protrusio bulbi und Dyspnoe.

Butyrylhydrazid $C_3H_7CONHNH_2$. Aus Äthylbutyrat durch Kochen mit Hydrazinhydrat. Siedep. 138° bei 20 mm Druck. Sehr zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Schöne Nadeln aus Äther. Schmelzp. 44°[7]).

Symm. Dibutyrylhydrazin $C_3H_7CONHNHCOC_3H_7$. Nebenprodukt bei der Darstellung des primären Hydrazids. Schmelzp. 168°. Siedep. 214° bei 24 mm Druck.

Butyrimino-Isoamyläther $C_3H_7C\begin{matrix}NH\\OC_5H_{11}\end{matrix}$. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln, die unter Zersetzung bei 98° schmelzen[8]).

α-Chlorbuttersäure $CH_3CH_2CHClCOOH$. Darstellung: Durch Zerlegung des Chlorids mit Wasser[9]). Dicke Flüssigkeit, die sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löst. Das Chlorid wird beim Durchleiten von Chlor durch mit etwas Jod versetzte Buttersäure erhalten und siedet bei 129—132°. Spez. Gewicht 1,257 bei 17°. Eine reinere Säure gewinnt man durch Chlorieren von Äthylmalonester, Verseifen und Abspalten von Kohlensäure[10]). Esterifizierungsgeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit[11]). Die aktive α-Chlorbuttersäure ist nur in Form von Derivaten beschrieben.

β-Chlorbuttersäure $CH_3CHClCH_2COOH$. Ganz reine Chlorbuttersäure erhält man durch Addition von Chlorwasserstoff an Crotonsäure. Siedep. 98,5—99,5° bei 12 mm. Schmelzp. 16—16,5°[10]). Elektrische Leitfähigkeit, Esterifizierungsgeschwindigkeit[11]).

γ-Chlorbuttersäure $CH_2ClCH_2CH_2COOH$. Aus Butyrolacton durch Sättigen mit Salzsäure und 2 Wochen langes Stehenlassen. Schmelzp. 16°. Siedep. 115—115,5° bei 13 mm[12]). Elektrische Leitfähigkeit und Esterifizierungsgeschwindigkeit[11]).

Dichlorbuttersäuren. 1. **α-β-Dichlorbuttersäure** $CH_3CHClCHClCOOH$. Beim Erhitzen von α-Chlorcrotonsäure oder α-Chlor-β-oxybuttersäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure[13]). Lange Prismen vom Schmelzp. 72—73°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, viel weniger in Wasser. Wird von alkoholischem Kali in Salzsäure und α-Chlorcrotonsäure gespalten.

2. **α-β-Dichlorbuttersäure aus Crotonsäure.** Entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Crotonsäure[14]). Siedep. 124,5° unter 20 mm Druck. Zerfällt mit überschüssigem Natron in der Kälte in Chlorwasserstoff und α-Chlorisocrotonsäure, während in der Wärme auch α-Chlorcrotonsäure entsteht.

3. **β-γ-Dichlorbuttersäure** $CH_2ClCHClCH_2COOH$. Entsteht durch Verseifung ihres Nitrils[15]). Schmelzp. 49—50°.

Brombuttersäuren. 1. **α-Brombuttersäure** $CH_3CH_2CHBrCOOH$. Inaktive Säure. Darstellung: Aus buttersaurem Silber und Brom[16]) Durch Bromieren von Buttersäure nach Hell-Volhard-Zelinsky. Elektrisches Leitvermögen, Esterifizierungsgeschwindigkeit[17]).

[1]) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 334 [1847].
[2]) Holtzwarth, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 233 [1889].
[3]) Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [7] **27**, 134 [1902].
[4]) Brunner u. Rapin, Chem. Centralbl. **1908**, II, 676.
[5]) Guye, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1315.
[6]) Lang, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 252 [1894].
[7]) Stollé u. Zinsser, Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 486 [1904].
[8]) Bützenbach u. Pinner, Die Imidoäther, S. 30.
[9]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **153**, 241 [1870].
[10]) Cloves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 358 [1901].
[11]) Lichty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 372 [1901].
[12]) Cloves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 362 [1901].
[13]) Melikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 201 [1886].
[14]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 283 [1888].
[15]) Lespieau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 225 [1899].
[16]) Borodin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 123 [1861].
[17]) Lichty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 373 [1901].

Kryoskopisches Verhalten[1]). Einwirkung auf die fermentative Fettspaltung[2]). Das Chlorid siedet unter 12 mm Druck bei 43° [3]).

2. **Linksdrehende α-Brombuttersäure** $CH_3CH_2CHBrCOOH$. Ist nur in Form des Isobutylesters bekannt, der aus Isobutyl-l-oxybutyrat und Phosphortribromid in Chloroformlösung entsteht, bei 205 siedet und bei 15 das spezifische Gewicht 1,216 besitzt. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4483. Spezifische Drehung in Substanz +6,7° [4]).

3. **β-Brombuttersäure** $CH_3CHBrCH_2COOH$. Entsteht in kleiner Menge neben der α-Säure beim Erwärmen von Crotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoffflösung[5]).

4. **γ-Brombuttersäure** $CH_2BrCH_2CH_2COOH$. Durch Aufspaltung des γ-Butyrolactons mit Bromwasserstoff bei 100° [6]). Schmelzp. 32—33°.

α-α-Dibrombuttersäure (?) $CH_3CH_2CBr_2COOH$. Soll aus α-Brombuttersäure mit Brom bei 150 entstehen[7]). Dickes Öl, das unter 3 mm Druck bei 140 siedet. Spez. Gewicht 1,96. Liefert beim Kochen mit Barytwasser oder beim Digerieren mit Silbercarbonat α-Bromcrotonsäure[8]).

α-β-Dibrombuttersäure aus Crotonsäure $CH_3CHBrCHBrCOOH$. Aus α-Bromcrotonsäure mit bei 0 gesättigter Bromwasserstoffsäure[9]) bei 100 . Entsteht auch durch Addition von Brom an Crotonsäure. Lange Nadeln aus Äther. Schmelzp. 87 [10]). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali vorwiegend α-Bromcrotonsäure, daneben viel weniger β-Bromcrotonsäure. Beim Erwärmen mit Soda entsteht Kohlensäure, Bromwasserstoff, α-Brompropylen, β-Bromcrotonsäure und Bromoxybuttersäure. Mit mäßig konz. Natronlauge erfolgt glatte Spaltung in Bromwasserstoff, Bromcrotonsäure[11]) und Bromisocrotonsäure[9]).

Dibromisocrotonsäure $CH_3CHBrCHBrCOOH$. Entsteht durch Bromieren von Isocrotonsäure in Schwefelkohlenstofflösung bei — 20 [12]). Kleine Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 58 59 . Viel leichter löslich in Ligroin als die vorige. Liefert mit Natronlauge ein Gemisch von α-Bromcrotonsäure und α-Bromisocrotonsäure.

β-Jodbuttersäure CH_3CHJCH_2COOH. Bei der Anlagerung von Jodwasserstoff an Crotonsäure und Isocrotonsäure bei 100 soll ausschließlich β-Jodbuttersäure entstehen[13]). Monokline Krystalle vom Schmelzp. 110 [14]). Beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Sodalösung entsteht β-Oxybuttersäure, durch überschüssige Natronlauge wird Crotonsäure gebildet.

γ-Jodbuttersäure $CH_2JCH_2CH_2COOH$. Aus γ-Oxybuttersäureanhydrid und Jodwasserstoff in der Kälte. Krystalle vom Schmelzp. 40—41°. Wenig löslich in Wasser[6]).

α-Nitrosobuttersäure. Der Ester der Oximidobuttersäure entsteht bei längerem Stehen von α-Brombuttersäureester mit Kaliumnitrit[15]), die freie Säure durch Nitrosieren von Äthylacetessigsäureester und nachfolgende Verseifung[16]).

α-Cyanbuttersäure $CH_3CH_2CH(CN)COOH$. Wird durch Umsetzung von Natriumcyanessigester und Jodäthyl und nachfolgende Verseifung mit kalter Natronlauge erhalten[17]). Flüssig. Siedep. 160—161° unter 24 mm Druck. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Butyronitril.

β-Cyanbuttersäure $CH_3CH(CN)CH_2COOH$. Der Äthylester entsteht bei 7stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Äthylidenmalonsäureester mit einer 20proz. wässerigen Cyankalilösung auf 60° [18]).

---

[1]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[2]) Fokin, Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie **13**, 130 [1906].
[3]) Fischer u. Raske, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **340**, 180 [1905].
[4]) Guye u. Jordan, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 495 [1896].
[5]) Hemilian, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 325 [1874].
[6]) Henry, Bulletin de la Soc. chim. [2] **46**, 65 [1886].
[7]) Schneider, Jahresber. d. Chemie **1861**, 458.
[8]) Erlenmeyer u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 49 [1882].
[9]) Michael u. Schultheß, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 262 [1892].
[10]) Michael u. Norton, Amer. Chem. Journ. **2**, 12 [1881].
[11]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 394 (1882].
[12]) Michael u. Schultheß, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 241 [1892].
[13]) Michael u. Freer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 96 [1889].
[14]) Fittig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1194 [1876].
[15]) Lepercq, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 885 [1894].
[16]) Wleugel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1057 [1882].
[17]) Heßler, Amer. Chem. Journ. **22**, 173 [1899].
[18]) Bredt u. Kallen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **293**, 351 [1896].

γ-Cyanbuttersäure $CH_2(CN)CH_2CH_2COOH$. Durch Erhitzen der α-Oximidoadipinsäure mit Essigsäureanhydrid[1]). Zerfließliche Blättchen vom Schmelzp. 45°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Wird durch verdünnte Natronlauge zu Glutarsäure hydrolysiert.

α-Oxybuttersäure 1. Inaktive Säure $CH_3CH_2CHOHCOOH$. Man kocht 100 g α-Brombuttersäure mit der 5fachen Menge Wasser und einem Molekulargewicht Kaliumcarbonat 5—6 Stunden lang[2]). Giftwirkung auf Nerven und Muskeln[3]). Siedep. 225°. Schmelzp. 43—44°. Elektrisches Leitvermögen[4]). Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydiert. Beim Behandeln des Äthylesters mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht α-Ketobuttersäureester. — 2. Aktive α-Oxybuttersäure $CH_3CH_2CHOHCOOH$. Wird durch fraktionierte Krystallisation des α-oxybuttersauren Brucins bei höchstens +10° dargestellt[5]).

β-Oxybuttersäure siehe S. 1073.

γ-Oxybuttersäure $CH_2OHCH_2CH_2COOH$. Das Anhydrid der γ-Oxybuttersäure (Butyrolacton) entsteht bei dem allmählichen Eintragen von Salzsäure unter die mit 4—5 proz. Natriumamalgam versetzte Lösung von Bernsteinsäureanhydrid in Äther[6]). Ebenso wird es bei 8stündigem Kochen von γ-Phenoxybuttersäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten[7]). Siedep. 203,5—204°. Spez. Gewicht 1,1441 bei 0°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Geht durch Kochen mit Wasser oder Soda langsam, rascher durch Kochen mit Baryt in die Säure über. Reduziert Silberlösung unter Spiegelbildung. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht γ-Jodbuttersäure[8]).

α-Aminobuttersäure siehe Bd. IV, S. 750.

β-Aminobuttersäure $CH_3CHNH_2CH_2COOH$. Bei 10stündigem Erhitzen von Crotonsäure mit konz. Ammoniak auf 105°[9]) (?). Bei 2tägigem Digerieren von einem Volumen β-Chlorbuttersäureester mit 9 Volumenteilen konz. alkoholischen Ammoniaks entsteht das Amid der Aminobuttersäure, das beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd in Ammoniak und das Bleisalz der β-Aminobuttersäure zerfällt[10]). Sehr zerfließliche Blättchen. Schmelzp. 184°. Unlöslich in abs. Alkohol und Äther.

γ-Aminobuttersäure (Piperidinsäure). Bei 3stündigem Erhitzen von β-Phthaliminoäthylmalonsäurediäthylester mit Salzsäure (Dichte 1,13) auf 170—180°[11]).

Darstellung:[12]) Man erhitzt 100 g Phthalyl-γ-aminobuttersäurenitril mit 100 ccm konz. Schwefelsäure 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 200 ccm Wasser und kocht die Lösung 3 Stunden lang unter Rückfluß. Nach 12stündigem Stehen filtriert man und kocht das Filtrat mit Bariumcarbonat. Das Filtrat vom Bariumsulfat engt man ein und krystallisiert den Rückstand aus einem Gemisch von Methylalkohol und Äther um. Blättchen vom Schmelzp. 183—184°. Das Anhydrid der γ-Aminobuttersäure, das beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht, ist das Pyrrolidon. Krystallmasse vom Schmelzp. 245°. Krystallisiert auch mit 1 Mol. Wasser (Schmelzp. 35°)[13]). Sehr leicht löslich in Wasser. Besitzt giftige Eigenschaften.

Isobuttersäure, Methylpropansäure.

Mol.-Gewicht 88,06.

Zusammensetzung: 54,50% C, 9,16% H, 36,44% O.

$$C_4H_8O_2 = \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CHCOOH.$$

[1]) Dieckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 588 [1900].
[2]) Bischoff u. Walden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **279**, 104 [1894].
[3]) Karczag, Zeitschr. f. Biol. N. F. **53**, 93 [1909].
[4]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 331 [1885].
[5]) Guye u. Jordan, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 477 (1896).
[6]) Fichter u. Herbrand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1192 [1896].
[7]) Bentley, Haworth u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 168 [1896].
[8]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 70 [1882].
[9]) Engel, Bulletin de la Soc. chim. [2] **50**, 102 [1888].
[10]) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 312 [1880].
[11]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2450 [1891].
[12]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1772 [1890].
[13]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3338 [1889].

Vorkommen: Frei im Johannisbrot, den Früchten von Siliqua dulcis[1]). In der Wurzel von Arnica montana[2]). Im Römisch-Kamillenöl als Isobutylester[3]). Im Crotonöl[4]), im Darminhalt[5]) und in den Faeces[6]).

Bildung: Durch Verseifen von Isopropylcyanid mit Kali[7]). Bei der Oxydation von Isobutylalkohol[8]). Durch Reduktion von Methacrylsäure mit Natriumamalgam[9]). Bei Erhitzen von Dimethylmalonsäure auf 170 [10]). Durch Spaltung von Dimethyloxalessigester mit alkoholischer Natronlauge[11]).

Darstellung: Zu einem Gemisch von 100 g Isobutylalkohol, 300 ccm Wasser und 30 g Natriumhydroxyd gibt man innerhalb 3—4 Minuten eine Lösung von 280 g Kaliumpermanganat in 5,5 l Wasser, wobei man zuerst mit Wasser von 4 kühlt. Man filtriert nach Beendigung der Oxydation von den Manganoxyden ab, konzentriert das Filtrat auf 300 ccm und schüttelt es nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther aus. Ausbeute 84% [12]).

Nachweis: Isobuttersäure wird neben normaler Buttersäure in Form des Kalksalzes nachgewiesen. Das Salz der Isobuttersäure ist in der Kälte schwerer löslich als in der Wärme, während sich das Kalksalz der normalen Buttersäure umgekehrt verhält. Zum Nachweis der Isobuttersäure dient ferner die Überführung in α-Oxyisobuttersäure durch Kaliumpermanganat, das normale Buttersäure vollständig verbrennt[13]).

Physiologische Eigenschaften: Isobuttersäure veranlaßt beim Diabetiker keine Steigerung der β-Oxybuttersäureproduktion, wird vielmehr über d-Milchsäure abgebaut[14]). In Übereinstimmung damit geht sie bei der Durchblutung der überlebenden Leber nicht in Acetessigsäure oder Aceton über[15]). Isobuttersäure lähmt die motorischen Nervenendigungen, ohne die Contractilität der Muskeln aufzuheben[16]). Isobuttersäure unterstützt die Ernährung der Hefe-, Spalt- und Sproßpilze, ist aber eine weniger gute Kohlenstoffquelle für sie als Normalbuttersäure[17]). Einfluß auf die alkoholische Gärung[18]). Der Geruch der Isobuttersäure ist etwas weniger unangenehm als der der normalen Säure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Isobuttersäure ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit vom Siedep. 154,1 (korr.). Bei 1,2 mm Druck siedet sie bei 27,0 , unter 9,9 mm bei 55 , unter 14,6 mm bei 61,2 [19]). Schmelzp. —79 [20]). Dampftension bei verschiedenen Temperaturen[21]). Spez. Gewicht 0,9697 bei 0 [22]), 0,9487 bei 19,8 [23]), 0,9208 bei 50 , 0,8965 bei 100° [24]). Volumen bei t° (bei 0° = 1): $1 + 0{,}00094796\,t + 0{,}0_523708\,t^2 + 0{,}0_831475 \cdot t^3$ [25]). Mittlere spezifische Wärme bei t $0{,}4352 + 0{,}001418 \cdot t^2$ [26]). Molekular-

---

[1]) Grünzweig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 193 [1872].
[2]) Sigel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 345 [1873].
[3]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 85 [1879].
[4]) Berendes u. Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 101 [1878].
[5]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 148 [1879].
[6]) Nencki u. Brieger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1029 [1877].
[7]) Erlenmeyer, Jahresber. d. Chemie **1864**, 489. — Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 361 [1866].
[8]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Supplement **5**, 338 [1867].
[9]) Paal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 52 [1878].
[10]) Just, Monatshefte f. Chemie **17**, 83 [1896].
[11]) Wislicenus u. Kiesewetter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 198 [1898].
[12]) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 920 [1909].
[13]) R. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **219**, 240 [1883]. — Hutzler u. V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2526 [1897]. — Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2960 [1897].
[14]) Bär u. Blum, Archiv f. experim. Path. u. Pharmakol. **55**, 91 [1906].
[15]) Embden, Salomon u. Schmidt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 141 [1906].
[16]) Karczag, Zeitschr. f. Biol. **53**, 93 [1909].
[17]) Bokorny, Milchzeitung **26**, 18 [1897].
[18]) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1909].
[19]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 45 [1894].
[20]) Massol, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 759 [1895].
[21]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 594 [1894].
[22]) Pierre u. Puchot, Annales de Chim. et de Phys. [4] **28**, 373 [1873].
[23]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 164 [1893].
[24]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 368 [1866].
[25]) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 77 [1884].
[26]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmszie **234**, 323 [1886].

brechungsvermögen 35,37[1]). Kritische Temperatur 336,35°[2]). Kryoskopisches Verhalten[3]). Dissoziationskonstante $1{,}44 \cdot 10^{-5}$[4]), $1{,}59 \cdot 10^{-5}$[5]). Dielektrizitätskonstante 2,16 bei 20°[6]). Löslichkeit in Wasser 1 : 5 bei 20°. Verteilung zwischen Wasser und Benzol[7]). Diffusionskoeffizient 0,750[8]). Viscositätsanomalie wässeriger Lösungen[9]). Kritische Lösungstemperatur 25,8°[10]). Oberflächenspannung wässeriger Lösungen[11]). Esterifizierungsgeschwindigkeit[12]). Amidierungsgeschwindigkeit[13]). Isobuttersäure wird durch Chromsäure zu Kohlensäure, Aceton[14]) und Essigsäure[15]) oxydiert, durch Permanganat wird sie in α-Oxyisobuttersäure übergeführt[16]). Bei der Elektrolyse des Kalisalzes in wässeriger Lösung entsteht Diisopropyl und Isobuttersäureisopropylester[17]). Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd[18]) tritt Aceton auf.

Salze: $C_4H_7O_2K$. Weißes, sehr zerfließliches Salz. — $C_4H_7O_2Na$. Ähnlich dem Kalisalz, aber krystallinisch. — $(C_4H_7O_2)_2Mg$ (bei 100° getrocknet). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystalle aus Alkohol[19]). Elektrische Leitfähigkeit[20]). — $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5\,H_2O$. Vierseitige monokline Prismen aus Wasser. Bei 18° lösen sich 36 T. wasserhaltiges Salz in 100 T. Wasser. 100 T. Wasser von t° lösen $20{,}383 + 0{,}080609\,(t-1) + 0{,}00065217\,(t-1)^2$ wasserfreies Salz[21]). Lösungswärme[22]). — $(C_4H_7O_2)_2Sr + 5\,H_2O$. 100 T. Wasser von 17° lösen 44,1 T. wasserhaltiges Salz[23]). — $(C_4H_7O_2)_2Ba + {}^1/_2\,H_2O$. Monokline Krystalle[24]). — $(C_4H_7O_2)_3Ce + 3\,H_2O$. Feste Schuppen oder Nadeln[25]). — $(C_4H_7O_2)_2ScOH + 2\,H_2O$. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser[26]). — $(C_4H_7O_2)_2ZrO$. In Aceton und Benzol leicht lösliche Krystalle[27]). — $(C_4H_7O_2)_2Zn + H_2O$. Feine monokline Prismen, die nur in Gegenwart freier Säure haltbar sind. 100 T. Wasser von 19,5° lösen 17,3 T. krystallisiertes Salz[23]). In der Hitze weniger löslich wie in der Kälte. — $(C_4H_7O_2)_2Pb$. Rhombische Tafeln, die unter Wasser schmelzen. Löslich in 11 T. Wasser von 16°. — $(C_4H_7O_2)_4Pb$. Durch Einleiten von Chlor in die Lösung von Bleiisobutyrat in freier Isobuttersäure erhalten. Schmelzp. 109°[28]). — $C_4H_7O_2Ag$. Tafelförmige Blättchen aus heißem Wasser. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,9986 g, bei 25° 1,0442 g, bei 30° 1,1022 g Salz[29]). Molekulare Lösungswärme 2860 Cal.

Derivate: **Methylisobutyrat** $C_3H_7CO_2CH_3$. Entsteht beim Eintragen von Natrium in auf 100—120° erhitzten α-Dimethylacetessigester[30]). Siedep. 92,3° bei 760 mm[30]). Spez. Ge-

---

[1]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 164 [1893].
[2]) Brown, Journ. Chem. Soc. **89**, 313 [1906].
[3]) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 45, 64 [1897]. — Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[4]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 175 [1889].
[5]) Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 64 [1905].
[6]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[7]) Keane u. Narracott, The Analyst **34**, 436 [1909].
[8]) Eucken, Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 106 [1907].
[9]) Willers, Physikal. Zeitschrift **10**, 244 [1909].
[10]) Friedländer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **38**, 385 [1901].
[11]) Antonoff, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1234.
[12]) Sudborough u. Davies, Journ. Chem. Soc. **95**, 975 [1909]. — Prager, Amer. Chem. Journ. **30**, 1908 [1909].
[13]) Menschutkin, Kriger u. Dietrich, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1121.
[14]) Popow, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 4.
[15]) Grünzweig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 209 [1872]. — Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1363 [1874].
[16]) V. Meyer u. Hutzler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 25 [1897].
[17]) Petersen, Chem. Centralbl. **1897**, II, 519.
[18]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 229 [1908].
[19]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 371 [1866].
[20]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 532 [1887].
[21]) Sedlitzky, Monatshefte f. Chemie **8**, 569 [1887].
[22]) Chancel u. Parmentier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 474 [1887].
[23]) Grünzweig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 212 [1872].
[24]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1316 [1880].
[25]) Wolff, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **45**, 89 [1905].
[26]) Crookes, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **61**, 349 [1909].
[27]) Tanatar u. Kurowski, Chem. Centralbl. **1908**, I, 103.
[28]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 665 [1903].
[29]) Goldschmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 94 [1898].
[30]) Conrad u. Gast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1340 [1898].

wicht 0,91131 bei 0°, 0,88613 bei 22,65°. Dampftension[1]). Verdampfungswärme 75,5 Cal.[2]). Ausdehnungskoeffizient[3]). Molekularattraktion[4]).

Äthylisobutyrat $C_3H_7CO_2C_2H_5$. Entsteht durch Umsetzung von Jodmethyl mit dem Einwirkungsprodukt von 2 Atomen Natrium auf Essigester[5]). Siedep. 110—111°. Elektrische Leitfähigkeit[6]). Verdampfungswärme, Kompressibilität und Oberflächenspannung[7]). Spez. Gewicht 0,890367 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[3]).

Normalpropylisobutyrat $C_3H_7CO_2C_3H_7$. Siedep. 133,9° bei 760 mm[8]). Spez. Gewicht 0,884317 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[3]). Verdampfungswärme 63,9 Cal.[2]). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[9]).

Isopropylisobutyrat $C_3H_7CO_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 120,76° unter 760 mm Druck[10]). Spez. Gewicht 0,8787 bei 0°. Spezifische Zähigkeit[11]).

Isobutylisobutyrat $C_3H_7CO_2CH_2CH(CH_3)_2$. Siedep.[8]) 146,6° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,874957 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[12]). Verdampfungswärme 60 Cal.[13]). Capillaritätskonstante beim Siedepunkt[9]).

Isoamylisobutyrat $C_3H_7CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 168,8° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,875965 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient[14]). Verdampfungswärme 67,6 Cal.

Isobutyrat des aktiven (l)-Amylalkohols $C_3H_7CO_2CH_2CH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ ($[\alpha]_D = -4{,}4°$). Siedep. 170—171° bei 765 mm. Spez. Gewicht 0,8619 bei 20°. Spez. Drehung $-3{,}10°$ bei 20°[15]).

Allylisobutyrat $C_3H_7CO_2C_3H_5$. Siedep. 133,5—134° bei 766 mm. Wahre spezifische Wärme bei $t° = 0{,}4305 + 0{,}00088 \cdot t$[16]).

Benzylisobutyrat $C_3H_7CO_2CH_2C_6H_5$. Siedep. 228°. Spez. Gewicht 1,016 bei 18°[17]).

β-Naphthylisobutyrat $C_3H_7CO_2C_{10}H_7$. Nädelchen vom Schmelzp. 43°[18]).

Benzhydrylisobutyrat $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}CHO_2C_4H_7$. Bei 100° im Rohr aus Bromdiphenylmethan und Kaliumisobutyrat. Weiße Krystallmasse. Schmelzp. 54°. Siedep. 185—187° bei 15 mm Druck[19]).

Isobutyrylchlorid C_3H_7COCl. Aus Isobuttersäure mit Phosphortrichlorid. Siedep. 91,5—92,5° unter 748 mm. Spez. Gewicht 1,0174 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,40789[20]).

Isobutyrylbromid C_3H_7COBr. Siedep. 116—118°[21]).

Isobutyrylcyanid C_3H_7COCN. Aus Cyansilber und Isobutyrylchlorid bei 110° im Rohr. Siedep. 117—120°. Wird durch Salzsäure in der Kälte in Isobutyrylformamid, in der Hitze in Isobutyrylameisensäure übergeführt[22]). Das Isobutyrylformamid entsteht auch bei vorsichtiger trockner Destillation von Ergotoxin oder Ergotinin bei 220—240° unter 2 mm Druck[23]).

Isobuttersäureanhydrid $\begin{matrix}C_3H_7CO\\C_3H_7CO\end{matrix}O$. Man kocht Isobutyrylchlorid 12 Stunden mit der nötigen Menge Isobuttersäure und rektifiziert das gebildete Anhydrid[24]). Entsteht auch

[1]) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63**, 1234 [1893].
[2]) Schiff, Annalen der Chemie u. Pharmazie **234**, 343 [1886].
[3]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 334 [1883].
[4]) Mills, Chem. Centralbl. **1909**, II, 2113.
[5]) Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 337 [1866].
[6]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 162 [1894].
[7]) Richards u. Matthews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 432 [1908].
[8]) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 42 [1882].
[9]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 82 [1884].
[10]) Young u. Fortey, Journ. Chem. Soc. **81**, 783 [1902].
[11]) Pribram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 689 [1881].
[12]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 335 [1883].
[13]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886].
[14]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 236 [1883].
[15]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 574 [1896].
[16]) Schiff, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 385 [1887].
[17]) Hodgkinson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 168 [1880].
[18]) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 113 [1898].
[19]) Bacon, Amer. Chem. Journ. **33**, 68 [1905].
[20]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 20 [1880].
[21]) Kaschinsky, Journal d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 81 [1881].
[22]) Moritz, Journ. chem. Soc. **39**, 13 [1881].
[23]) Barger u. Ewins, Journ. Chem. Soc. **97**, 284 [1910].
[24]) Toennies u. Stauff, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **17**, 850 [1884].

durch Einwirkung von Pyridin auf Isobutyrylchlorid[1]). Isobuttersäureanhydrid als Ionisierungsmittel[2]). Siedep. 181,5° bei 734 mm. Spez. Gewicht 0,9574 bei 16,5°. Dielektrizitätskonstante 13,6 bei 20°[3]).

Isobutyramid $C_3H_7CONH_2$. Die Darstellung erfolgt durch Eintropfen von Isobuttersäurechlorid in stark gekühltes 28proz. Ammoniak[4]). Monoklin-prismatische Tafeln aus Alkohol[5]). Schmelzp. 128°—129°. Siedep. 216°—220°[6]). Molekulare Verbrennungswärme 596 Cal.[7]). Hydrolysierungsgeschwindigkeit[8]).

Isobutyranilid $C_3H_7CONHC_6H_5$. Schmelzp. 105°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther[9]). Kryoskopisches Verhalten[10]). Bildungsgeschwindigkeit[11]).

Isobutyr-o-toluidid $C_3H_7CONHC_6H_4CH_3$. Bildungsgeschwindigkeit[11]).

Isobutyrylhydrazid $C_3H_7CONHNH_2$. Durch 3tägiges Kochen von Isobuttersäureäthylester mit Hydrazinhydrat. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in trocknem Äther. Schmelzp. 104°[12]).

Isobutyrylphenylhydrazid $C_3H_7CONHNHC_6H_5$. Bei 10—12tägigem Stehen von Isobutyryldinitroäthan in wasserfreier Essigsäure mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin. Farblose Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 140°[13]).

Isobutyryl-o-tolylhydrazid $C_3H_7CONHNH_6H_1CH_3$. Fettglänzende Blättchen aus Benzol, die bei 93° schmelzen[14]).

Isobutyronitril C_3H_7CN. Aus Isopropyljodid und Cyankali[15]). Durch Destillation von Isobuttersäure mit Rhodankali[6]). Siedep. 107—108°.

α-Chlorisobuttersäure $(CH_3)_2CClCOOH$. Wird durch Einleiten von Chlor in auf 90—95° erhitzte Isobuttersäure dargestellt[16]). Schmelzp. 31°. Siedep. 118° bei 50 mm. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Chlorwasserstoff, Oxyisobuttersäure und wenig Methacrylsäure.

Dichlorisobuttersäure $C_4H_6O_2Cl_2$. Der Isobutylester findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Chlor auf heißen Isobutylalkohol[17]).

α-Bromisobuttersäure $(CH_3)_2CBrCOOH$. Aus Isobuttersäure und Brom bei 140°[18]). Tafeln vom Schmelzp. 48°. Siedep. 198°—200°. Spez. Gewicht 1,5225 bei 60°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser vollständig in Bromwasserstoff und Oxyisobuttersäure. Beim Kochen mit Baryt entsteht außerdem Methacrylsäure[19]). Das Bromid entsteht beim Bromieren von Isobutyrylbromid bei 100° und siedet bei 162°—164°[20]).

β-Bromisobuttersäure $\begin{matrix}CH_2Br\\CH_3-\end{matrix}$ $CHCOOH$. Durch Addition von Bromwasserstoff an Methacrylsäure bei 0°. Krystallmasse vom Schmelzp. 22°. Zerfällt beim Kochen mit Baryt glatt in Bromwasserstoff und Methacrylsäure.

Dibromisobuttersäure $\begin{matrix}CH_2Br\\CH_3\end{matrix}$ $CBrCOOH$. Beim Versetzen von Methacrylsäure in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom[21]). Große lange Prismen vom Schmelzp. 48°. Wird von mäßig konz. Natronlauge quantitativ in Bromwasserstoff und Brommethacrylsäure gespalten.

[1]) Wedekind, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2070 [1901].
[2]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 162 [1906].
[3]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 181 [1903].
[4]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2348 [1898].
[5]) Kahrs, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1458.
[6]) Letts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 672 [1872].
[7]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[8]) Crocker, Journ. Chem. Soc. **91**, 611, [1907].
[9]) Crossley u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 34 [1903].
[10]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 453 [1897].
[11]) Goldschmidt u. Bräuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 100 [1906].
[12]) Stollé, Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 497 [1904].
[13]) Ponzio, Gazzetta chimica ital. **35**, II, 394 [1905].
[14]) Brunner, Monatshefte f. Chemie **27**, 1183 [1906].
[15]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 365 [1866].
[16]) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1693 [1878].
[17]) Brochet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 375 [1897].
[18]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **153**, 229 [1870]. — Hell u. Waldbauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 448 [1877].
[19]) Engelhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 68 [1880].
[20]) Kaschinsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 86 [1881].
[21]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 373 [1882].

Dijodisobuttersäure $C_4H_6O_2J_2$. Befindet sich unter den Einwirkungsprodukten von Jodwasserstoff und Phosphor auf Trioxyisobuttersäure[1]). Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 127°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Cyanisobuttersäure $C_4H_7O_2(CN)$. Nur in Form des Methylesters bekannt[2]).

α-Sulfoisobuttersäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(SO_3H)COOH$. Durch Erwärmen von 2 Mol. Isobuttersäureanhydrid mit knapp 1 Mol. konz. Schwefelsäure im Wasserbad[3]). Reinigung über das Bariumsalz. Das Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Bildet sehr hygroskopische Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser, von denen das eine leicht entweicht. Die Substanz mit einem Molekül H_2O schmilzt bei 67,5—68,5°.

α-Hydrazoisobuttersäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(NHNH_2)COOH$. Glasglänzende Prismen. Schmelzp. 223 bis 224°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Säuren und Alkalien, wenig in Alkohol, Äther und Essigäther[4]).

α-Oxyisobuttersäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COHCOOH$. 2-Methyl-2-propanolsäure. Beim Erhitzen von α-Chlorisobuttersäure mit Wasser auf 180° [5]). Aus Aceton, Blausäure und Salzsäure[6]). Aus Oxalsäuredimethylester, Zink und Jodmethyl[7]). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit Kaliumpermanganatlösung[8]). Aus α-Aminoisobuttersäure mit Natriumnitrit[9]). Hygroskopische Prismen. Sublimiert schon bei 50° und ist flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep. 212°. Schmelzp. 79°. Molekulare Verbrennungswärme 472 Cal. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Beim Oxydieren mit Chromsäuregemisch und beim Schmelzen mit Kali wird Aceton gebildet.

Trioxyisobuttersäure $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!C(OH)COOH$. Aus Glycerose durch Cyanhydrinsynthese. Feine farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 116°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in abs. Alkohol, wenig in Äther, gar nicht in Benzol und Chloroform[10]).

Normalvaleriansäure, Pentansäure.

Mol.-Gewicht 102,08.

Zusammensetzung: 58,32% C, 9,80% H, 31,88% O.

$$C_5H_{10}O_2 = CH_3(CH_2)_3COOH$$

Vorkommen: Im rohen Holzessig[11]). Im Braunkohlenteer[12]). In dem giftigen Prinzip von Atractylis gummifera[13]).

Bildung: Bei der Vergärung des milchsauren Calciums durch Spaltpilze[14]). Aus Normalbutylcyanid mit Kali[15]). Aus α-Oxynormalcapronsäure, durch Oxydation mit Chromsäure[16]). Durch Reduktion von Lävulinsäure mit Jodwasserstoff[17]) oder Natriumamalgam[18]). Beim

[1]) E. Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 108 [1889].
[2]) Hesse, Amer. Chem. Journ. **18**, 743 [1896].
[3]) Moll-van Charante, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 69 [1905].
[4]) Thiele u. Heuser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 25 [1896].
[5]) Ostropjatow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **28**, 5 [1896].
[6]) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 320 [1859].
[7]) Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 80 [1865].
[8]) Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **219**, 519 [1883].
[9]) Tiemann u. Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1973 [1881].
[10]) Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 106 [1889].
[11]) Krämer u. Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1358 [1878].
[12]) Rosenthal, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 222 [1903].
[13]) Angelico, Gazzetta chimica ital. **40**, I, 403 [1910].
[14]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1309 [1880]; **14**, 1084 [1881].
[15]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 58 [1871].
[16]) Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1840 [1876].
[17]) Kehren u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 233 [1880].
[18]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 110 [1881].

Erhitzen der Normalpropylmalonsäure über den Schmelzpunkt[1]). Durch Reduktion von Valerolacton mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor[2]). Bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure[3]).

Darstellung: Die Darstellung erfolgt am bequemsten aus Lävulinsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure.

Nachweis: Beim Erhitzen von valeriansäurehaltigen Substanzen mit Kaliumäthylsulfat entsteht der charakteristische Geruch des Valeriansäureäthylesters[4]).

Physiologische Eigenschaften: Normalvaleriansäure vermag die Acetessigsäurebildung aus Isovaleriansäure bei der Durchblutung der überlebenden Leber fast völlig zu hemmen[5]), nicht dagegen die in der Leber pankreasdiabetischer oder phlorrhizinvergifteter Hunde[6]). Eine 0,2 proz. Valeriansäurelösung wirkt entwicklungshemmend auf das Wachstum von Hefe- und Spaltpilzen. In größeren Verdünnungen ist die Säure indessen eine, wenn auch schlechte Kohlenstoffquelle für einige Bakterienarten[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. (korr.) 184,4, 35,0° bei 0 mm, 81,4° bei 10,1 mm, 93,5° bei 20,5 mm. Schmelzp. —100°[8]). Dampftension bei verschiedenen Temperaturen[9]). Spez. Gewicht 0,9577 bei 0°, 0,9415 bei 20°[10]). Volumen bei $t°$ $1 + 0{,}00094728 \cdot t + 0{,}0_6 59172 \cdot t^2 + 0{,}0_8 30209 \cdot t^3$[11]). Löslichkeit in Wasser von 16° 1 : 27[10]). Molekulare Verbrennungswärme 681,8 Cal.[12]). Diffusionskoeffizient[13]). Kryoskopisches Verhalten[14]). Kritische Temperatur 378,87[15]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[16]). Brechungsindex für Licht von verschiedener Wellenlänge[17]). Dielektrizitätskonstante 2,74 bei 20°[18]). Dissoziationskonstante $1{,}56 \cdot 10^{-5}$. Elektrische Leitfähigkeit[19]). Reaktionsfähigkeit in alkoholischer Lösung[20]). Esterifizierungskonstante[21]). Capillarität wässeriger Lösungen[22]).

Salze:[23]) $C_5H_9O_2Na$. Weiß, überaus leicht wasserlöslich. Die heiße Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einer Gallerte. Absorbiert 22% Schwefeldioxyd[24]). — $C_5H_9O_2K$. Blättchen aus abs. Alkohol. — $(C_5H_9O_2)_2Ba$. Beim Abkühlen der heißen Lösung fällt ein dicker Krystallbrei von feinen Blättchen aus. Löslichkeit in Wasser von 10° $21{,}658 - 0{,}12348\,(t - 0{,}3) + 0{,}001767\,(t - 0{,}3)^2$[25]). — $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Hygroskopisch. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Minimum der Löslichkeit ungefähr bei 70°. Löslichkeit bei $t°$ $10{,}238 - 0{,}7643\,(t - 0{,}5) + 0{,}0006293\,(t - 0{,}3)^2$. — $(C_5H_9O_2)_2Zn$. 100 T. der wässerigen Lösung bei 24—25° enthalten 2,54 T. Salz. — $(C_5H_9O_2)_2Mn$. In der Kälte viel leichter wasserlöslich als in der Wärme. — $(C_5H_9O_2)_2Cu$. Gruppen von prismatischen Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von basischem Salz. — $C_5H_9O_2Ag$. Kleine Blättchen. Löslichkeit in Wasser von 10° $0{,}2294 + 0{,}002668\,(t - 0{,}3) + 0{,}00007543\,(t - 0{,}3)^2$[26]). — Verhalten der valeriansauren Salze bei der Elektrolyse[27]).

---

[1]) Juslin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2504 [1884].
[2]) Fittig u. Rühmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 346 [1884].
[3]) Wahlforß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, Ref. 438 [1889].
[4]) Castellana, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 106 [1906].
[5]) Embden u. Wirth, Biochem. Zeitschr. **27**, 7 [1910].
[6]) Griesbach, Biochem. Zeitschr. **27**, 34 [1910].
[7]) Bokorny, Milchzeitung **26**, 18 [1897].
[8]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 38 [1894].
[9]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 593 [1897].
[10]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 60 [1871].
[11]) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 65 [1884].
[12]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 111 [1894].
[13]) Eucken, Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 106 [1907].
[14]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[15]) Brown, Journ. Chem. Soc. **89**, 313 [1906].
[16]) Richards u. Matthews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 449 [1908].
[17]) Eykman, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1210.
[18]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[19]) Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 643 [1905].
[20]) Petersen, Chem. Centralbl. **1906**, II, 228.
[21]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
[22]) Scyszkowski, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 385 [1908].
[23]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 62 [1871].
[24]) D. R. P. 212 902 der Farbwerke Höchst vormals Meister Lucius und Brüning [1909].
[25]) Fürth, Monatshefte f. Chemie **9**, 311 [1888].
[26]) Messerschmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 96 [1881].
[27]) Petersen, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1320

Derivate: Ausdehnung der Ester [1]).

Methylvalerat $C_4H_9CO_2CH_3$. Siedep. 127,3°. Spez. Gewicht 0,9097 bei 0°.

Äthylvalerat $C_4H_9CO_2C_2H_5$. Siedep. 144,6° bei 736,5 mm. Spez. Gewicht 0,894 bei 0°, 0,8765 bei 20°. Verseifungsgeschwindigkeit [2]). Dielektrizitätskonstante [3]).

Propylvalerat $C_4H_9CO_2C_3H_7$. Siedep. 167,5°. Spez. Gewicht 0,8888 bei 0°.

Normalbutylvalerat $C_4H_9CO_2C_4H_9$. Siedep. 185,8°. Spez. Gewicht 0,8847 bei 0°.

Normalamylvalerat $C_4H_9CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 203,7°. Spez. Gewicht 0,8812 bei 0°.

Valeriansäureester des l-Amylalkohols $C_4H_9CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 195—197° unter 733 mm Druck. Spez. Gewicht 0,860 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4162 bei 19,8°. Spez. Drehung +2,52 bei 20° [4]).

Normalhexylvalerat $C_4H_9CO_2C_6H_{13}$. Siedep. 223,8°. Spez. Gewicht 0,8797 bei 0°.

Normalheptylvalerat $C_4H_9CO_2C_7H_{15}$. Siedep. 243,6°. Spez. Gewicht 0,8786 bei 0°.

Normaloctylvalerat $C_4H_9CO_2C_8H_{17}$. Siedep. 260,2°. Spez. Gewicht 0,8784 bei 0°.

Benzylvalerat [5]) $C_4H_9CO_2CH_2C_6H_5$.

Valerylchlorid C_4H_9COCl. Siedep. 127—128°. Spez. Gewicht 1,0155 bei 15° [6]).

Valeriansäureanhydrid $\begin{matrix}C_4H_9CO\\C_4H_9CO\end{matrix}O$. Durch Erhitzen von Valeriansäure mit der doppelten Menge Acetylchlorid auf 180°. Siedep. 110—111° bei 15 mm Druck [7]).

Valeramid $C_4H_9CONH_2$. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 113—114°. Sublimiert unzersetzt. Krystallform [8]). Hydrolysierungsgeschwindigkeit [9]). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther [10]). Viscosität wässeriger Lösungen [11]). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Normalamylamin und Normalamylalkohol [12]).

Diäthylvaleramid $C_4H_9CON(C_2H_5)_2$. Entsteht aus Valerylchlorid mit 2 Mol. Diäthylamin. Pharmakologische Wirkung [13]).

Normalvaleranilid $C_4H_9CONHC_6H_5$. Monokline Prismen vom Schmelzp. 64—65° aus Ätherpetroläther. Krystallform [8]).

Valeriansäure-p-toluidid $C_4H_9CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 72°.

Valeriansäure-α-naphthalid $C_4H_9CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 111° [14]).

Normalvaleronitril C_4H_9CN. Aus Chlor-, Brom- oder Jodbutyl mit Cyankali bei 110° im Rohr. Siedep. 140,4° (korr) unter 739,3 mm. Spez. Gewicht 0,8164 bei 0° [15]).

α-Bromvaleriansäure $CH_3CH_2CH_2CHBrCOOH$. Durch Bromieren der Normalvaleriansäure. Liefert beim Erhitzen mit Sodalösung α-Oxyvaleriansäure. Siedep. 190—192° [16]). Hypnotische Wirkung des Amids [17]).

β-Bromvaleriansäure $CH_3CH_2CHBrCH_2COOH$. Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Penten-2-Säure 1. Glänzende, wasserhelle, monokline Prismen. Schmelzp. 58,5 bis 59,5°. Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Butylenbromid [18]).

γ-Bromvaleriansäure $CH_3CHBrCH_2CH_2COOH$. Aus Äthylidenpropionsäure oder Allylessigsäure durch Addition von Bromwasserstoff. Flüssig. Geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Valeriansäure, beim Kochen mit Wasser in Valerolacton über [19]).

---

[1]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 273 [1886].
[2]) Trautz u. Volkmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 53 [1908].
[3]) Löwe, Wiedemanns Annalen **66**, 394 [1898].
[4]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 282 [1896]. — Guye u. Guerchgorine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 231 [1897].
[5]) Bacon, Chem. Centralbl. **1908**, II, 947.
[6]) Freundler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 312; **12**, 833 [1894].
[7]) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 920 [1909].
[8]) Kahrs, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1458.
[9]) Crocker, Journ. Chem. Soc. **91**, 593 [1907].
[10]) Weidler u. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 69 [1880].
[11]) Fawsitt, Journ. Chem. Soc. **93**, 1004 [1908].
[12]) Scheuble u. Loebl, Monatshefte f. Chemie **25**, 1081 [1904].
[13]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Path. u. Pharmakol. **54**, 125 [1904].
[14]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
[15]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 171 [1871].
[16]) Juslin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2504 [1884].
[17]) Van der Eeckhout, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **57**, 351 [1907].
[18]) Fittig u. Mackenzie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 91 [1894].
[19]) Messerschmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 94 [1881]. — Fränkel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **255**, 30 [1889].

δ-Bromvaleriansäure $CH_2Br(CH_2)_3COOH$. Aus δ-Valerolacton mit konz. Bromwasserstoffsäure. Große monokline Prismen vom Schmelzp. 39—40 [1]). Elektr. Leitfähigkeit [2]).

α-β-Dibromvaleriansäure $CH_3CH_2CHBrCHBrCOOH$. Durch Addition von Brom an α-β-Pentensäure [3]). Monokline Prismen vom Schmelzp. 56°.

β-γ-Dibromvaleriansäure $CH_3CHBrCHBrCH_2COOH$. Aus β-γ-Pentensäure durch Addition von Brom. Flüssig [4]).

γ-δ-Dibromvaleriansäure $CH_2BrCHBr(CH_2)_2COOH$. Aus Allylessigsäure und Brom [5]). Dünne monokline Blättchen aus Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 57—58°. Natriumamalgam spaltet das Brom ab. Beim Kochen mit Wasser entsteht Bromvalerolacton, Lävulinsäure und das Anhydrid der Dioxyvaleriansäure.

δ-Jodvaleriansäure $CH_2J(CH_2)_3COOH$. δ-Phenoxyvaleriansäure wird mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 mehrere Stunden im Rohr auf 125—130° erhitzt. Farblose Prismen aus Ligroin. Schmelzp. 56—57° [6]). Elektrische Leitfähigkeit [7]).

δ-Chlorvaleriansäure $CH_2Cl(CH_2)_3COOH$. Durch Erhitzen einer Suspension der Jodvaleriansäure in konz. Salzsäure mit gefälltem Chlorsilber. Schmelzp. 18° [6]). Leitfähigkeit [7]).

α-Cyanvaleriansäure $CH_3(CH_2)_2CH(CN)COOH$. Der Äthylester siedet bei 221—222°. Spez. Gewicht 0,9822 [8]).

γ-Cyanvaleriansäure $CH_3CHCN(CH_2)_2COOH$. Aus Valerolacton mit Cyankali bei 280—290°. Kleine Prismen vom Schmelzp. 95—96°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Äther [9]).

α-δ-Dicyanvaleriansäure $CH_2(CN)(CH_2)_2CHCOOH$. Der Ester entsteht bei der Umsetzung von Natriumcyanessigester mit Äthylenbromid. Er wird von methylalkoholischem Kali sofort zu Adipinsäure verseift [10]).

α-Nitrosovaleriansäure $CH_3(CH_2)_2C{=}NOHCOOH$. Aus Propylacetessigester, Natriumnitrit und Natriumäthylat entsteht der Äthylester der Nitrosovaleriansäure, der sich leicht zu der freien Säure verseifen läßt. Die Säure bildet Nadeln vom Schmelzp. 143—144° [11]). Durch Zinn und Salzsäure wird sie zu α-Aminovaleriansäure reduziert. Elektrische Leitfähigkeit [12]).

γ-Nitrosovaleriansäure, Lävulinsäureoxim $CH_3C{=}NOHCH_2CH_2COOH$. Dicke lange Säulen. Schmelzp. 95—96° [13]). Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen, von Zink und Salzsäure in Hydroxylamin und Lävulinsäure gespalten. Verdünnte Salpetersäure spaltet in Essigsäure und Bernsteinsäure. Elektrische Leitfähigkeit [12]).

α-Oxyvaleriansäure $CH_3(CH_2)_2CHOHCOOH$. Entsteht durch Verseifen von Normalbutyraldehydcyanhydrin mit Salzsäure [14]) oder durch Reduktion von Äthylbrenztraubensäure [15]). Bildet sich auch beim Kochen von Bromvaleriansäure mit Soda. Große Tafeln, die unzersetzt sublimieren. Schmelzp. 34°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Salze und Ester [14]).

β-Oxyvaleriansäure $CH_3CH_2CHOHCH_2COOH$. Sirup [16]).

γ-Oxyvaleriansäure $CH_3CH_2CHOHCH_2COOH$. Siehe S. 1076.

δ-Valerolacton $CH_2(CH_2)_3CO$. Aus δ-Jodvaleriansäure mit Natriumalkoholat. Siedep. 218—220° [17]).

---

[1]) Cloves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 368 [1901].
[2]) Lichty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 388 [1901].
[3]) Fittig u. Spenzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 72 [1894].
[4]) Fränkel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **255**, 30 [1889].
[5]) Messerschmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 94 [1881].
[6]) Cloves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 364 [1901].
[7]) Lichty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 387 [1901].
[8]) Henry, Jahresber. d. Chemie **1889**, 638.
[9]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 113 [1886].
[10]) Carpenter u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 928 [1899].
[11]) Fürth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2180 [1883].
[12]) Hantzsch u. Miolati, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 9 [1892].
[13]) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1618 [1883].
[14]) Menozzi, Gazzetta chimica ital. **14**, 16 [1884].
[15]) Fittig u. Dannenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **331**, 132 [1902].
[16]) Fittig u. Spenzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 74 [1894].
[17]) Cloves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **319**, 367 [1901].

γ-δ-Dioxyvaleriansäure $CH_2OHCHOH(CH_2)_2COOH$. Durch Oxydation von Allylessigsäure mit MnO_4K. Sehr unbeständig[1]).

α-Aminovaleriansäure $CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$. Aus Normalbutyraldehyd durch Cyanhydrinsynthese[2]). Aus α-Bromvaleriansäure mit wässerigem Ammoniak[3]). Atlasglänzende Blättchen vom Schmelzp. 291,5° (korr.) unter Zersetzung. Löslich in 9,3 T. Wasser von 15°.

γ-Aminovaleriansäure $CH_3CHNH_2(CH_2)_2COOH$. Durch Reduktion des Lävulinsäurephenylhydrazons mit Natriumamalgam[4]). Drusen, Schmelzp. 193°.

δ-Amino-α-oxyvaleriansäure $CH_2NH_2(CH_2)_2CHOHCOOH$. Aus der α-Brom-δ-nitrobenzoylaminovaleriansäure durch Behandeln mit überschüssigem Calciumcarbonat und Abspaltung der Nitrobenzoylgruppe mit Bariumhydroxyd oder Salzsäure[5]). Schmelzp. 188 bis 191° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol und Methylalkohol. Liefert beim Kochen mit Salzsäure kein Prolin. Geht beim Schmelzen in β-Oxy-α-piperidon über. $NH\langle\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CO - CHOH\end{matrix}\rangle CH_2$.

α-Amino-δ-oxyvaleriansäure $CH_2OH(CH_2)_2CHNH_2COOH$. Aus γ-Brompropylphthalimidomalonester durch Ersatz des Broms durch $OCOCH_3$ und aufeinanderfolgende Verseifung des so gewonnenen Produkts mit Natronlauge und Schwefelsäure[6]). Farblose Nadeln oder Blättchen aus 80proz. Alkohol. Schmelzp 223—224° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, wenig in abs. Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Liefert beim Erhitzen auf 195—200° Prolin.

α-Amino-γ-oxyvaleriansäure $CH_3CHOHCH_2CHNH_2COOH$. Aus Aldol durch Cyanhydrinsynthese. Krystallisiert aus heißem 80proz. Alkohol in farblosen, zugespitzten, meist sternförmig gruppierten Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in abs. Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 212°. Schmeckt süß. Bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure geht sie in das Lacton über[7]). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht α-Aminovaleriansäure[8]).

α-δ-Diaminovaleriansäure, Ornithin siehe Bd. IV, S. 633.

Isonitraminvaleriansäure $CH_3(CH_2)_2CH(N_2O_2H)COOH$.

Isovaleriansäure. 4-Methylbutansäure.

Mol.-Gewicht 102,08.

Zusammensetzung: 58,32% C, 9,80% H, 31,88% O.

$$C_5H_{10}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\rangle CHCH_2COOH.$$

Vorkommen: In der Wurzel von Valeriana officinalis[9]) und Angelica archangelica[10]), in den Beeren und Rinden von Viburnum opulus[11]), im Holz von Goupia tomentosa[12]), in den Bananen als Isoamylester[13]), im Liebstocköl von Levisticum officinale[14]), im Tran von Delphinus globiceps und Delphinus phocaena[15]), im alten Käse[16]), im Harn bei Typhus, Blattern und akuter gelber Leberatrophie[17]).

---

[1]) Fittig u. Urban, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **268**, 33 [1892].
[2]) Lipp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **211**, 359 [1881].
[3]) Slimmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 404 [1902].
[4]) Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2415 [1886].
[5]) Fischer u. Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4878 [1909].
[6]) Sörensen, Compt. rend. des travaux du labor. de Carlsberg **6**, 137 [1905]; Chem.Centralbl. **1905**, II, 399.
[7]) Fischer u. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3797 [1902].
[8]) Fischer u. Leuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3800 [1902].
[9]) Grote, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **4**, 229 [1832].
[10]) Meyer u. Zenner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 328 [1845].
[11]) Moro, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 330 [1845].
[12]) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 226 [1898].
[13]) Rothenbach u. Eberlein, Deutsche Essigindustrie **9**, 81 [1905].
[14]) Brown, Archiv d. Pharmazie **235**, 10 [1897].
[15]) Chevreul, Recherches sur les corps gras d'origine animale, Paris 1823, 99.
[16]) Iljenko, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **63**, 269 [1847].
[17]) von Gorup-Besanez, Anleitung zur qualitativen u. quantitativen chemischen Analyse, III. Auflage, 1874.

Bildung: Bei der Oxydation von Isoamylalkohol[1]). Beim Erhitzen von Athamantin für sich mit Kali oder Salzsäure[2]). Beim Faulen von Eiweißkörpern[3]). Beim Verseifen von Isobutylcyanid mit Kali[4]). Aus Essigäther, Isopropyljodid und Natrium[5]). Beim längeren Kochen von Amylalkohol mit Natriumamylat[6]). Aus Isobutylbromid, Kohlensäure und Natrium[7]).

Darstellung: Baldrianwurzeln werden unter Zusatz von Phosphorsäure mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wird das Natriumsalz der darin enthaltenen Säure dargestellt und mit starker Schwefelsäure destilliert. Die in dieser Weise hergestellte Isovaleriansäure enthält Methyläthylessigsäure[8]).

51 T. Kaliumbichromat werden mit 45 T. Wasser übergossen und dazu das kalte Gemisch von 10 T. Fuselöl und 39 T. Schwefelsäure sehr langsam eingetragen. Man destilliert, neutralisiert das Destillat mit Natron und hebt die Ölschicht ab[9]).

Die Trennung der Isovaleriansäure von Essigsäure geschieht durch Benutzung der Löslichkeit des isovaleriansauren Natriums in Aceton[10]).

Physiologische Eigenschaften: Einfluß auf die alkoholische Gärung[11]). Die Isovaleriansäure wird im Organismus des Diabetikers in Oxybuttersäure übergeführt[12]). Die überlebende Leber baut sie über Acetessigsäure ab[13]). Isovaleriansäure ist eine, wenn auch schlechte Kohlenstoffquelle für Bakterien[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ölige Flüssigkeit. Siedep. 176,3 (korr.)[15]) unter 760 mm Druck, 49,3° bei 0,8 mm, 75,5° bei 10,3 mm. Dampftension[16]). Schmelzp. —36°. Spez. Gewicht 0,9467 bei 0°[4]), 0,931 bei 20°. Molekulare Verbrennungswärme 676,67 Cal.[17]). Spezifische Wärme[18]). Kritische Temperatur 360,68[19]). Kryoskopisches Verhalten[20]). Dissoziationskonstante 1,79. 10^{-5}. Elektrisches Leitvermögen[21]). Dielektrizitätskonstante 2,74 bei 20°[22]). Kompressibilität und Oberflächenspannung[23]). Löslichkeit in Wasser von 20° 1 : 23,6. Spezifische Zähigkeit wässeriger Lösungen[24]).

Isovaleriansäure wird von Chromsäure zu Kohlensäure und Essigsäure oxydiert. Bei 14tägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht α-Methyloxybernsteinsäure und wenig Nitroisovaleriansäure[25]). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali wird Aceton gebildet[26]). Beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumisovalerat und alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht neben höheren gesättigten Fettsäuren eine Säure $C_7H_{14}O_2$, ferner Mesitylensäure. Ketone mit 7, 15 und 23 Kohlenstoffatomen[27]). Bei der Elektrolyse einer konz. wässerigen Lösung des Kalisalzes treten Kohlensäure, Wasserstoff, Diisobutyl, Isobutylen und vielleicht etwas Isobutylvalerat auf[28]).

[1]) Dumas u. Stas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 156 [1840].
[2]) Schnedermann u. Winkler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 324 [1844].
[3]) Iljenko, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **63**, 169 [1847].
[4]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 337 [1867].
[5]) Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 84 [1868].
[6]) Guerret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 512 [1899].
[7]) Schorigin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2717 [1908].
[8]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 299 [1871]. — Conrad u. Bischoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 157 [1880].
[9]) Lawrow u. Jazukowitch, Jahresber. d. Chemie **1864**, 337.
[10]) Chapman, The Analyst **24**, 114 [1898].
[11]) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1909].
[12]) Bär u. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 98 [1906].
[13]) Embden, Salomon u. Schmidt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 140 [1906].
[14]) Bokorny, Milchzeitung **26**, 18 [1897].
[15]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 310 [1855].
[16]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 47 [1894].
[17]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 418 [1855].
[18]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 224 [1886].
[19]) Brown, Journ. Chem. Soc. **89**, 311 [1906].
[20]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[21]) Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 643 [1905].
[22]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[23]) Richards u. Matthews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 449 [1908].
[24]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 886 [1886].
[25]) Bredt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1782 [1881].
[26]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 229 [1908].
[27]) Loos, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 321 [1880].
[28]) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 259 [1849].

Salze: $C_5H_9O_2NH_4 + 2\,C_5H_{10}O_2$. Offizinell. — $C_5H_9O_2Na + 2\,C_5H_{10}O_2$. — $C_5H_9O_2K + 2\,C_5H_{10}O_2$. Krystallinisch[1]). Elektrische Leitfähigkeit[2]). — $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Seideglänzende sehr dünne Nadeln[3]). 100 T. Wasser von t lösen 18,429 + 0,105138 (t — 0,2) — 0,0010907 (t — 0,2)² T. wasserfreies Salz[4]). $(C_5H_9O_2)_2Ba$. Trikline Blättchen. Löslichkeit in Wasser von 18° 48,4 : 100. In abs. Alkohol von 19,5° 3,2 : 100[5]). — $(C_5H_9O_2)_2Sr$. — $(C_5H_9O_2)_2Mg$. Elektrisches Leitungsvermögen[6]). — $(C_5H_9O_2)_2Zn$. Schuppen, in 90—100 T. kalten Wassers löslich. Offizinell. — $Bi_6(C_5H_9O_2)_4(OH)_8O_4$. — $(C_5H_9O_2)_3Fe$. — $(C_5H_9O_2)_2FeOH$. — $(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O$. Monokline Krystalle. — $C_5H_9O_2Ag$. Blättchen. Löslichkeit in Wasser von 20,5 0,185 : 100, bei t 0,1774 — 0,003349 (t — 0,2) + 0,0000065 (t — 0,2)²[7]). — **Cerisovalerat.** Mikrokrystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver[8]).

Skandiumsalz $(C_5H_9O_2)_2Sc \cdot OH + 2\,H_2O$[9])

Derivate: Siedepunkte der Isovaleriansäureester[10]). Ausdehnungskoeffizient[11]). Verdampfungswärme[12]). Capillaritätskonstante[13]).

Methylisovalerat $C_4H_9CO_2CH_3$. Siedep. 116,7° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,90065 bei 0°. Verdampfungswärme 69,9 Cal. Elektrische Leitfähigkeit[14]). Darstellung aus Isovaleriansäure und Dimethylsulfat[15]).

Äthylisovalerat $C_4H_9CO_2C_2H_5$. Siedep. 134,3° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,8882 bei 9°. Verdampfungswärme 64,6. Dielektrizitätskonstante 4,6 bei 18°[16]). Elektrische Leitfähigkeit[14]). Durch Einwirkung von Natrium entsteht ein Äthoxycaprinsäureester, $C_{14}H_{28}O_3$, neben freier Oxycaprinsäure[17]), Divalerylenvaleriansäure vom Schmelzp. 125,5—128,5°, ferner verschiedene ölige Produkte[18]). Kritische Temperatur 314,87°[19]).

Normalpropylisovalerat $C_4H_9CO_2C_3H_7$. Siedep. 155,9° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,8809 bei 0°. Verdampfungswärme 61,2 Cal. Elektrische Leitfähigkeit[14]). Kritische Temperatur 335,93°[19]).

Isopropylisovalerat $C_4H_9CO_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 142° bei 758 mm. Spez. Gewicht 0,8702 bei 0°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,397[20]).

Isobutylisovalerat $C_4H_9CO_2CH_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 168° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,873599 bei 0°. Verdampfungswärme 57,19 Cal. Elektrische Leitfähigkeit[14]). Kritische Temperatur 348,25°[19]).

Isoamylisovalerat $C_4H_9CO_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 194° bei 760 mm, 72,8° bei 10 mm. Spez. Gewicht 0,8700 bei 0,8°[21]). Verdampfungswärme 56,2. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen verschiedene Alkohole mit 9—12 Kohlenstoffatomen[22]).

Dimethyläthylcarbinolisovalerat $C_4H_9CO_2C\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Aus Trimethyläthylen, Isovaleriansäure und Chlorzink. Siedep. 173—174°. Spez. Gewicht 0,8729 bei 0°[23]).

---

[1]) Lescoeur, Bulletin de la Soc. chim. [2] **27**, 104 [1877].
[2]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 100, 102 [1887].
[3]) Lieben u. Barone, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 120 [1873].
[4]) Sedlitzky, Monatshefte f. Chemie **8**, 567 [1887].
[5]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 337 [1867].
[6]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 533 [1887].
[7]) Sedlitzky, Monatshefte f. Chemie **8**, 565 [1887].
[8]) Cahen u. Morgan, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1790.
[9]) Crookes, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **61**, 349 [1909].
[10]) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 42 [1882].
[11]) Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 214 [1883].
[12]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 343 [1886].
[13]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 83 [1884].
[14]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 160 [1894].
[15]) Werner u. Seybold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2659 [1904].
[16]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].
[17]) Hantzsch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 64 [1888].
[18]) Greiner, Jahresber. d. Chemie **1866**, 322.
[19]) Brown, Journ. Chem. Soc. **89**, 311 [1906].
[20]) Silva, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **153**, 166 [1870].
[21]) Balbiano, Jahresber. d. Chemie **1876**, 344.
[22]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 364 [1886].
[23]) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 450 [1893].

Isovalerat des Methyläthylcarbincarbinols ($[\alpha]_D = -4{,}4°$) $C_4H_9CO_2CH_2CH\langle^{CH_3}_{C_2H_5}$. Siedep. 190—190,5° bei 727,25 mm. Spez. Gewicht 0,8553 bei 15—20° [1].

Normaloctylisovalerat $C_4H_9CO_2C_8H_{17}$. Siedep. 249—251°. Spez. Gewicht 0,8624 bei 16° [2].

Diisoamylisovalerat $C_4H_9CO_2C_{10}H_{21}$. Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Natriumisoamyl auf Isoamylalkohol bei 150—160°. Siedep. 258—259° [3].

Cetylisovalerat $C_4H_9CO_2C_{16}H_{33}$. Fettartige Masse, die bei 25° schmilzt. Spez. Gewicht 0,852 bei 20°. Siedep. 280—290° bei 202 mm [4].

Allylisovalerat $C_4H_9CO_2C_3H_5$. Öl vom Siedep. 154—155° bei 767,4 mm. Spez. Wärme bei t° 0,4330 + 0,00088 t [5].

Crotylisovalerat $C_4H_9CO_2C_4H_7$. Siedep. 178—179°. Spez. Gewicht 0,9012 bei 0° [6].

Äthylallylcarbinolisovalerat $C_4H_9CO_2CH\langle^{C_2H_5}_{C_3H_5}$. Siedep. 196—198°. Spez. Gewicht 0,873 bei 18° [7].

Allylisopropylcarbinolisovalerat $C_4H_9CO_2CH\langle^{C_3H_5}_{C_3H_7}$. Siedep. 205—207°. Spez. Gewicht 0,870 bei 18° [7].

Allylisobutylcarbinolisovalerat $C_4H_9CO_2CH\langle^{C_3H_5}_{C_4H_9}$. Siedep. 220—222°. Spez. Gewicht 0,867 bei 18° [7].

Äthylenglykolmonoisovalerat $CH_2OHCH_2OCOC_4H_9$. Siedep. 240°.

Äthylenglykoldiisovalerat $\begin{matrix}CH_2OCOC_4H_9\\|\\CH_2OCOC_4H_9\end{matrix}$. Siedep. 255°.

Äthylenglykolacetoisovalerat $\begin{matrix}CH_2OCOCH_3\\|\\CH_2OCOC_4H_9\end{matrix}$. Siedep. 230° [8].

Trimethylenglykoldiisovalerat $CH_2(CH_2OCOC_4H_9)_2$. Siedep. 269—270°. Spez. Gewicht 0,980 bei 12° [9].

Diisobutylacetylenglykoldiisovalerat $\begin{matrix}C_4H_9COCOC_4H_9\\\vdots\\C_4H_9COCOC_4H_9\end{matrix}$. Entsteht beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Isovalerylchlorid. Gelbliches Öl. Siedep. 155—165° bei 12 mm [10].

Monoisovalerin $C_3H_5(OH)_2OCOC_4H_9$. Spez. Gewicht 1,00 bei 16° [11].

Diisovalerin $C_3H_5(OH)(OCOC_4H_9)_2$. Aus gleichen Teilen Glycerin und Isovaleriansäure bei 265°. Dichte 1,059 bei 16° [12].

Triisovalerin $C_3H_5(OCOC_4H_9)_3$. Im Öl von Delphinus globiceps. Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° [13].

Benzylisovalerat $C_4H_9CO_2CH_2C_6H_5$. Farbloses, angenehm riechendes Öl. Siedep. 136° unter 25 mm Druck [14].

β-Naphtylisovalerat $C_4H_9CO_2C_{10}H_7$. Ranzig riechendes Öl. Siedep. 180—184° unter 20 mm Druck [15].

Santalolisovalerat $C_4H_9CO_2C_{15}H_{25}$. Klares helles Öl [16].

Isovalerylchlorid C_4H_9COCl. Aus Isovaleriansäure und Phosphortrichlorid. Siedep. 113,5—114,5° bei 725,7 mm. Spez. Gewicht 0,9887 bei 20° [17]. Liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid Valeriansäureanhydrid [18].

[1] Guye u. Guerchgorine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 233 [1897].
[2] Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 6 [1869].
[3] Guerret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 512, 1003 [1899].
[4] Dollfus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 286 [1864].
[5] Schiff, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 385 [1887].
[6] Charon, Annales de Chim. et de Phys. [7] **17**, 255 [1899].
[7] Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 885 [1896].
[8] Lourenço, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 268 [1863].
[9] Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 498 [1878].
[10] Klinger u. Schmitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1275 [1891].
[11] Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthese, Paris 1860, **2**, 84.
[12] Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthese, Paris 1860, **2**, 85.
[13] Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthese, Paris 1860, **2**, 87.
[14] Berthelot, Chem. Centralbl. **1906**, I, 512.
[15] Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 113 [1898].
[16] v. Heyden, Chem. Centralbl. **1901**, I, 1469.
[17] Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 24 [1880].
[18] Wedekind, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **323**, 254 [1902].

Isovalerylbromid C_4H_9COBr. Siedep. 143° [1]).

Isovaleryljodid C_4H_9COJ. Siedep. 168° [2]).

Valeriansäureanhydrid $\begin{matrix}C_4H_9CO\\C_4H_9CO\end{matrix}O$. Siedep. 215° [3]). Liefert bei der Einwirkung von Wasserstoff und fein verteiltem Nickel Isoamylalkohol und Isoamylisovalerat, daneben wenig Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure [4]). Spez. Gewicht 0,92897 bei 26,7°. Lichtbrechungsvermögen [5]).

Isovaleriansäure-borsäureanhydrid. Aus Boressigsäureanhydrid und Isovaleriansäure. Flüssig. Spez. Gewicht 1,024 bei 21,5° [6]).

Isovaleramid $C_4H_9CONH_2$. Durch Erhitzen von Ammoniumisovalerat auf 230° [7]). Durch Eintropfen von Isovalerylchlorid in stark gekühltes 28 proz. Ammoniak [8]). Schmelzp. 127—129°. Molekulare Verbrennungswärme 751,6 Cal. [9]). Siedep. 230—232°. Amidierungsgeschwindigkeit der Isovaleriansäure [10]). Krystallform des Amids [11]).

Isovaleriansäuredimethylamid $C_4H_9CON(CH_3)_2$. Aus Isovalerylchlorid und 2 Mol. Dimethylamin. Flüssig. Siedep. 188—192°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird zur therapeutischen Beeinflussung des Zentralnervensystems, vor allem der Vasoconstrictoren empfohlen [12]).

Isovaleriansäuremonoäthylamid $C_4H_9CONHC_2H_5$. Siedep. 121° bei 20 mm Druck. Erstarrt beim Abkühlen [13]).

Isovaleriansäurediäthylamid $C_4H_9CON(C_2H_5)_2$ [14]).

N-Methylolisovaleramid $C_4H_9CONHCH_2OH$. Aus Isovaleramid und Formaldehyd in alkalischer Lösung. Verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 76—79° [15]).

Isovalerylcyanamid $C_4H_9CONHCN$. Aus Cyanamid und Isovalerylchlorid. Stark saurer Sirup, der beim Erhitzen unter Geräusch fest wird.

Isovaleranilid $C_4H_9CONHC_6H_5$. Blättchen vom Schmelzp. 115° [16]). Kryoskopisches Verhalten [17]).

Isovaleriansäure-p-toluidid $C_4H_9CONHC_6H_4CH_3$. Weiße flache Nadeln. Schmelzp. 110° [18]).

Isovaleronitril C_4H_9CN. Bildet sich bei der Oxydation von Leim [19]) oder Casein [20]) mit Chromsäure. Aus Ammoniumisovalerat und Isovaleramid [21]) mit Phosphorpentoxyd. Aus Isovaleraldehydphenylhydrazon durch Erwärmen mit Kupferchlorür [22]). Beim Einwirken von Chlor auf Leucin [23]). Darstellung: 1. Aus Isovaleraldehyd nach Arbusow [22]). 2. Durch dreitägiges Erhitzen von 300 g Isobutyljodid, 98 g Cyankali, 98 g abs. Alkohol und 25 g Wasser [24]). Eigenschaften: Siedep. 126—128° bei 714 mm. Spez. Gewicht 0,8226 bei 0°. Molekulare Verbrennungswärme 775,7 Cal. [25]). Siedep. 52,5—53° unter 50 mm Druck [22]).

---

[1]) Sestini, Bulletin de la Soc. chim. **11**, 470 [1869].
[2]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 111 [1857].
[3]) Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 107 [1852].
[4]) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 18 [1907].
[5]) Anderlini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 133 [1895].
[6]) Pictet u. Geleznoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2223 [1903].
[7]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 983 [1882].
[8]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2348 [1898].
[9]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[10]) Menschutkin, Dietrich u. Krieger, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1121.
[11]) Kahrs, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1458.
[12]) Liebrecht, Chem. Centralbl. **1902**, I, 959.
[13]) Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **361**, 129 [1908].
[14]) Kionka u. Liebrecht, Deutsche med. Wochenschr. **1901**, 49.
[15]) Einhorn u. Spröngerts, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 267 [1905].
[16]) Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 109 [1852].
[17]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 454 [1897].
[18]) Fichter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 324 [1906].
[19]) Schlieper, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 15 [1846].
[20]) Guckelberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 76 [1847].
[21]) Dumas, Malaguti u. Leblanc, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 334 [1847].
[22]) Arbusow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2297 [1910].
[23]) Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 228 [1857].
[24]) Erlenmeyer u. Hell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 266 [1871].
[25]) Lemoult, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1602 [1909].

Isovalerylphenylhydrazin $C_4H_9CONHNHC_6H_5$. Aus Isovaleriansäure und Phenylhydrazin bei 220° im Rohr. Blättchen vom Schmelzp. 101°.

Isovalerylhydrazid $C_4H_9CONHNH_2$. Aus Äthylisovalerat und Hydrazinhydrat bei 12-stündigem Kochen. Weiße glänzende Schuppen. Schmelzp. 68°. Siedep. 133° bei 15 mm [1]).

Isovalerylazid $C_4H_9CON_3$. Aus salzsaurem Isovalerylhydrazid und Natriumnitrit. Fest. Krystallisiert, ist jedoch nur unterhalb 0° haltbar [2]).

Isovaleryl-p-aminophenetidin, Valerydin $C_4H_9CONHC_6H_4OC_2H_5$. Weiße, glänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln. Schmelzp. 129°.

Isovalerylharnstoff $C_4H_9CONHCONH_2$. Mikroskopische Säulchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol [3]). Pharmakologische Wirkung [4]).

α-Chlorisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CHCHClCOOH$. Durch Vermischen der wässerigen Lösung von Natriumisovalerat mit unterchloriger Säure [5]). Aus Trichlormethylisopropylcarbinol mit 10 proz. Kalilauge. Schmelzp. 35° [6]). Nicht unzersetzt destillierbar.

Trichlorisovaleriansäure $C_5H_7O_2Cl_3$. Wird durch Chlorieren von Isovaleriansäure bei 50—60° erhalten. Flüssig [7]).

α-Bromisovaleriansäure $(CH_3)_2CHCHBrCOOH$. Aus isovaleriansaurem Silber und Brom [8]) oder durch Bromieren der Isovaleriansäure. Das Harnstoffderivat kommt unter dem Namen Bromural als Sedativum in den Handel. Hypnotische Wirkung [9]). Glänzende Prismen vom Schmelzp. 44°. Siedep. 230° unter geringer Zersetzung, bei 40 mm 150°.

β-Bromisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CBrCH_2COOH$. Durch Sättigen einer Lösung von Dimethylacrylsäure in konz. Bromwasserstoffsäure mit Bromwasserstoff bei 0° [10]). Feine Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 73,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Ligroin.

α,β-Dibromisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CBrCHBrCOOH$. Aus Dimethylacrylsäure und Brom. Krystalle vom Schmelzp. 105—106° [11]).

β-Jodisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CJCH_2COOH$. Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine konz. wässerige Lösung von β-Oxyisovaleriansäure [12]). Krystalle vom Schmelzp. 79—80°.

α-Cyanisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CHCH(CN)COOH$. Der Äthylester siedet bei 214°. Spez. Gewicht 0,9864 bei 18,4° [13]).

Nitroisovaleriansäure $C_4H_8COOH(NO_2)$. Bei der Oxydation von Capronsäure mit konz. Salpetersäure [14]). Beim Kochen von Isovaleriansäure mit konz. Salpetersäure [15]). Große Blätter aus Wasser. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Wird von Zinn und Salzsäure zu β-Aminoisovaleriansäure reduziert.

α-Oxyisovaleriansäure. Beim Kochen einer wässerigen Bromisovaleriansäurelösung mit Silberoxyd oder Ätzkali [16]). Aus α-Chlorisovaleriansäure mit Baryt [5]). Aus Isobutyraldehydcyanhydrin durch Verseifen [17]). Aus dem Aldehyd $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CHCOCHO$ mit wässerig alkoholischem Kali [18]). Rhombische Tafeln vom Schmelzp. 86°. Liefert beim Kochen mit Blei-

[1]) Curtius u. Hille, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 412 [1901].
[2]) Curtius u. Hille, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 415 [1901].
[3]) Moldenhauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 101 [1855].
[4]) V. d. Eeckhout, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **57**, 351 [1907].
[5]) Schlebusch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 322 [1867].
[6]) Jocicz, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1015.
[7]) Dumas u. Stas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 149 [1840].
[8]) Borodine, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 121 [1861].
[9]) V. d. Eeckhout, Archiv f. experim. Pathologie u. Pharmakol. **57**, 338 [1907].
[10]) Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1133 [1895].
[11]) Ustinow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 483 [1886].
[12]) Schirokow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 285 [1881].
[13]) Henry, Jahresber. d. Chemie **1889**, 638.
[14]) Dessaigne, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 374 [1851]. — Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 602 [1872].
[15]) Bredt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2319 [1882].
[16]) Fittig u. Clark, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 206 [1866].
[17]) Lipp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 208 [1880].
[18]) Conrad u. Ruppert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 862 [1897].

superoxyd und Phosphorsäure Isobutyraldehyd[1]). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in Ameisensäure und Isobutyraldehyd.

β-Oxyisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C\overset{OH}{\overset{|}{C}}H_2COOH$. Durch Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Kaliumpermanganat. Sirup[2]).

α-Aminoisovaleriansäure, Valin, siehe Bd. IV, S. 532.

β-Aminoisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H_2COOH$. Durch Reduktion der Nitroisovaleriansäure mit Zinn und Salzsäure[3]). Bei der Oxydation von Diacetonamin mit Chromsäure. Glasglänzende Krystalle vom Schmelzp. 217°[4]).

α-Hydrazinoisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!\overset{NHNH_2}{\overset{|}{C}}HCOOH$. Aus Natriumisopropylacetessigester durch Sättigen mit Stickoxyd und Zersetzung des entstehenden Isonitraminisopropylacetessigesters mit Natronlauge[5]). Schmelp. 215°.

Methyläthylessigsäure, 2-Methylbutansäure.

Mol.-Gewicht 102,08.

Zusammensetzung: 58,32% C, 9,80% H, 31,88% O.

$$C_5H_{10}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\!CHCOOH$$

Vorkommen: In den Wurzeln[6]) und Früchten[7]) von Angelica Archangelica. Wahrscheinlich im Kaffeeöl[8]). Teils frei, teils verestert im Champacablütenöl von Michelia longifolia und Michelia champaca[9]) in der linksdrehenden Form.

Bildung: Die inaktive Methyläthylessigsäure entsteht durch Reduktion von Tiglinsäure mit Jodwasserstoff[10]). Aus Brommethyläthylessigsäure (aus Angelica- oder Tiglinsäure) durch Reduktion mit Natriumamalgam[11]) oder von Jodmethyläthylessigsäure mit Zink und Schwefelsäure[12]), durch Oxydation von Methyläthylacetaldehyd mit Chromsäure[13]). Die rechtsdrehende Methyläthylessigsäure entsteht bei der Oxydation des käuflichen aktiven Amylalkohols und bei der Spaltung des Glucosids Convolvulin[14]). Sie bildet sich auch bei der Oxydation einer ebenfalls bei der Hydrolyse des Convolvulins auftretenden Säure $C_{15}H_{30}O_3$ mit Salpetersäure[15]).

Darstellung: Die racemische Methyläthylessigsäure wird durch Methylierung des Äthylmalonesters und Erhitzen der freien Methyläthylmalonsäure über ihren Schmelzpunkt dargestellt[16]). Sie läßt sich durch das Brucinsalz in die optisch aktiven Komponenten spalten[17]).

[1]) Baeyer u. v. Liebig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2110 [1898].
[2]) Saytzew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 163 [1877].
[3]) Bredt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2320 [1882].
[4]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 51 [1879].
[5]) Traube u. Longinescu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 675 [1896].
[6]) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2476 [1881].
[7]) Ciamiciam u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1814 [1896].
[8]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1849 [1902].
[9]) Geschäftsbericht von Schimmel & Cie. Miltitz 1907.
[10]) Schmidt u. Behrendes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 117 [1878].
[11]) Pagenstecher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 118 [1879].
[12]) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 256 [1881].
[13]) Lieben u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **7**, 56 [1886].
[14]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 197 [1894].
[15]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 218 [1894].
[16]) Auwers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **298**, 166 [1897].
[17]) Marckwald u. Schütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 53 [1896]; **32**, 1093 [1899].

Physiologische Eigenschaften: Methyläthylessigsäure beeinflußt die Bildung von β-Oxybuttersäure im Organismus des Diabetikers[1]) und die Acetessigsäurebildung in der künstlich durchbluteten überlebenden Leber[2]) in wechselnder Weise.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

Eigenschaften der Methyläthylessigsäuren:

	d, l-Säure[3])	Säure aus aktivem Amylalkohol[4]) ($[\alpha]_D = -4{,}4°$)	Säure aus schwerer lösl. Brucinsalz[5])	Säure aus Champacablütenöl[6])
Siedepunkt	173—174°	173—174°	173—174°	176—177°
Spez. Gewicht . . .	0,938 bei 20° Wasser von 20° = 1	0,938 bei 22°	0,934 bei 20°	—
Spez. Drehung . . .	—	$[\alpha]_D = +13{,}64°$	$[\alpha]_D = -17{,}85°$ bei 20°	$-16{,}40°$

Bei -80 werden weder die aktive noch die racemische Säure fest[7]). Kryoskopisches Verhalten[8]). Dissoziationskonstante der racemischen Säure $1{,}68 \cdot 10^{-5}$[9]). Kaliumpermanganat wirkt auf Methyläthylessigsäure unter Bildung der α-Oxymethyläthylessigsäure ein.

Salze: 1. Salze der inaktiven Säure: $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5\,H_2O$. Lange Nadeln oder fettglänzende Schuppen. Ist auch mit 1 und 3 Mol. Wasser krystallisiert erhalten worden[10]). In kaltem Wasser etwas löslicher als in heißem[11]). — $C_5H_9O_2Ag$. Löslichkeit in Wasser von 20° 0,939 : 100. — 2. Salze der aktiven Säuren: $(C_5H_9O_2)_2Ca - 5\,H_2O$. $C_5H_9O_2Ag$. Löslichkeit in Wasser von 20° 0,733 : 100[12]).

Derivate: l-Methyläthylessigsäuremethylester $C_4H_9CO_2CH_3$. Im Champacablütenöl. Siedep. 115°[13]).

d, l-Methyläthylessigsäureäthylester $C_4H_9CO_2C_2H_5$. Siedep. 132—133°. Spez. Gewicht 0,8695 bei 22° (Wasser von 17,5° = 1)[14]). **d, l-Methyläthylessigsäureester des l-Amylalkohols** ($[\alpha]_D = -4{,}4°$) $C_4H_9CO_2CH_2CH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$. Siedep. 185—187°. Spez. Gewicht 0,862 bei 20°. Spez. Drehung für Natriumlicht +2,83 bei 20°[15]).

Ester der Methyläthylessigsäure aus l-Amylalkohol.[16])

Methylester $C_4H_9CO_2CH_3$. Siedep. 113—115° bei 713 mm. Dichte 0,882 bei 22°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,3936 bei 20,7°. Spez. Drehung +16,830 bei 22°.

Äthylester $C_4H_9CO_2C_2H_5$. Siedep. 131—133° bei 730 mm. Spez. Gewicht 0,864 bei 22°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,3964 bei 20,4°. Spez. Drehung +13,440 bei 22°.

Propylester $C_4H_9COC_3H_7$. Siedep. 154—157° bei 730 mm. Spez. Gewicht 0,860 bei 22°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4033 bei 20,4°. Spez. Drehung 11,68 bei 22°[17]).

Isopropylester $C_4H_9CO_2CH(CH_3)_2$. Siedep. 140—144° bei 727 mm. Spez. Gewicht 0,851 bei 15—20°.

Normalbutylester $C_4H_9CO_2C_4H_9$. Siedep. 173—176° bei 730 mm. Spez. Gewicht 0,856 bei 22°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4090 bei 20,2°. Spez. Drehung +10,60 bei 22°.

Sekundärer Butylester $C_4H_9CO_2CH\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$. Siedep. 164—167° bei 722 mm. Spez. Gewicht 0,8534 bei 15—20°.

1) Bär u. Blum, Archiv f. experim. Path. u. Pharmakol. **55**, 100 [1906]; **56**, 92 [1907].
2) Wirth, Biochem. Zeitschr. **27**, 22 [1910].
3) Marckwald u. Schütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 54—56 [1896].
4) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 294 [1896].
5) Marckwald u. Schütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 56 [1896]
6) Geschäftsbericht von Schimmel & Co. Miltitz 1907,
7) Auwers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **298**, 166 [1897].
8) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
9) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 646 [1892].
10) Milojkowic, Monatshefte f. Chemie **14**, 705 [1893].
11) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1815 [1896].
12) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1092—94 [1899].
13) Geschäftsbericht von Schimmel & Co. Miltitz 1907.
14) Sauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 262 [1877].
15) Guye u. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 461 [1895].
16) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 294 [1896].
17) Guye u. Guerchgorine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 232 [1897].

Isobutylester $C_4H_9CO_2C_4H_9$. Spez. Gewicht 0,8565 bei 15—20°. Siedep. 165—167° unter 715 mm. Spez. Gewicht 0,855 bei 22°. Spez. Drehung + 10,48 bei 22°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4059 bei 20°.

Isoamylester $C_4H_9CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 185—187° bei 720 mm. Spez. Gewicht 0,857 bei 17°. Spez. Drehung +9,96° [1]).

Ester des l-Amylalkohols ($[\alpha]_D$ = —4,4°) $C_4H_9CO_2CH_2CH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$. Siedep. 186—188°. Spez. Gewicht 0,863 bei 20°. Drehung für Natriumlicht + 5,32° bei einer Rohrlänge von 0,5 dcm [2]).

Benzylester $C_4H_9CO_2CH_2C_6H_5$. Siedep. 246—250° unter 730 mm. Spez. Gewicht 0,982 bei 22°. Brechungsindexfür Natriumlicht 1,4922 bei 20,4°. Spez. Drehung + 5,31 bei 22° [3]).

Methyläthylacetylchlorid C_4H_9COCl. Siedep. 115—116° [4]).

Methyläthylacetamid $C_4H_9CONH_2$. Aus dem Chlorid und eisgekühlter wässeriger Ammoniaklösung. Weiße Krystalle vom Schmelzp. 112°. Siedep. 230° (korr.) unter 745 mm Druck. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in Äther [5]).

Methyläthylacetylharnstoff $C_4H_9CONHCONH_2$. Aus Methyläthylmalonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid. Schmelzp. 178,5° (korr.). Löslich in 26 T. heißen Wassers [6]).

Methyläthylacetonitril C_4H_9CN. Aus Acetonitril, Natrium und Jodäthyl in Benzollösung [7]). Siedep. 125°. Spez. Gewicht 0,8061 bei 0°.

α-Brommethyläthylessigsäure $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_6\end{matrix}$CBrCOOH. Beim Erhitzen von Methyläthylessigsäure mit Brom auf 150—160° [8]). Aus Methyläthylessigsäure, Phosphor und viel Brom in der Kälte. Siedep. 145° unter 50 mm Druck. Farbloses Öl von schwachem Geruch, wenig löslich in Wasser [9]).

Dibrommethyläthylessigsäure. 1. Dibromid der Tiglinsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3CH_2Br\end{matrix}$>CBrCOOH. Aus Tiglinsäure in Schwefelkohlenstoff mit Brom. Man krystallisiert das Produkt aus niedrig siedendem Ligroin um [10]). Schmelzp. 87,5—88°. Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff 1 : 2,21 bei 3°, 1 : 1,43 bei 15,5°. Löslichkeit in Pentan 1 : 16,5 bei 8°, 1 : 8,33 bei 20°. In Wasser 1 : 104,7 bei 16,5°. 1 : 94,8bei 22,5°.

2. **Angelicasäuredibromid** CH_3CH_2Br–$\overset{CH_3}{|}$CBrCOOH. Man tröpfelt unter Lichtabschluß und Eiskühlung eine Lösung von 1 T. Angelicasäure in 5 T. Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von $1^1/_2$ Mol. Brom in dem dreifachen Gewicht Schwefelkohlenstoff. Nach 24stündigem Stehen vertreibt man den Schwefelkohlenstoff durch einen trocknen Luftstrom und krystallisiert den Rückstand aus niedrig siedendem Ligroin um. Trikline Krystalle. Schmelzp. 86,5—87°. Liefert mit 1 Mol. Wasser zum Unterschied von der vorigen Verbindung ein Öl. Sehr viel leichter löslich in Schwefelkohlenstoff, Pentan und Wasser als die vorige [11]).

Jodmethyläthylessigsäure. 1. Hydrojodtiglinsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3CHJ\end{matrix}$>CHCOOH. Aus Tiglinsäure und der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure durch Sättigung bei 0° mit Jodwasserstoff und mehrstündiges Stehen [12]). Die Säure wird abgepreßt uns aus Äther oder kaltem Wasser umkrystallisiert. Krystallnadeln vom Schmelzp. 86,5°. Bei 20° lösen 100 T. Petroläther 2,9 T, 100 T. Wasser, 0,64 T. der Säure.

2. **Hydrojodangelicasäure** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3CHJ\end{matrix}$CHCOOH. Angelicasäure verbindet sich mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure zu einer in Prismen krystallisierenden Jodmethyläthylessigsäure. Schmelzp. 59—60°. Löslichkeit in Petroläther von 20° 16,8 : 100, in Wasser von 20° 1,49 : 100 [13]).

[1]) Guye u. Guerchgorine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 232 [1897].
[2]) Guye u. Gautier, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 662 [1907].
[3]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 297 [1896].
[4]) Rupe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 338 [1909].
[5]) Scheuble u. Loebl, Monatshefte f. Chemie **26**, 1081 [1904].
[6]) E. Fischer u. Dilthey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 367 [1904].
[7]) Hanriot u. Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [2] **51**, 172 [1889].
[8]) Böcking, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 23 [1880].
[9]) Marckwald u. Schütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 58 [1896].
[10]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 55, 61 [1892].
[11]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 23 [1892].
[12]) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie. **208**, 254 [1881].
[13]) Wislicenus, Talbot u. Henze, Chem. Centralbl. **1897**, II, 262.

β-Nitrosomethyläthylessigsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3C=NOH\end{matrix}$ CHCOOH. Der Äthylester entsteht beim Behandeln von Methyläthylacetessigester mit Hydroxylamin[1]). Flüssig.

Oxymethyläthylessigsäure 1. **α-Methyl-α-oxybuttersäure** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ COHCOOH. Der Äthylester der Säure entsteht bei der Oxydation von Methyläthylessigsäureäthylester mit verdünnter Permanganatlösung[2]). Die freie Säure wird durch Addition von wasserfreier Blausäure an Methyläthylketon und Verseifen des entstandenen Oxynitrils dargestellt[3]). Sie entsteht ferner beim Kochen von Brommethyläthylessigsäureester mit Sodalösung[3]). Die α-Methyl-α-oxybuttersäure sublimiert bei 90° in Nadeln. Schmelzp. 66—68°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. **α-Methyl-β-oxybuttersäure** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3CHOH\end{matrix}$ CHCOOH. Bei der Reduktion von Methylacetessigester mit Natriumamalgam. Bleibt bei —20° flüssig[4]).

3. **α-Methyl-γ-oxybuttersäure** $\begin{matrix}CH_3\text{———}\\CH_2OHCH_2\end{matrix}$ CHCOOH. Nur in Form des bei 202—203° siedenden Anhydrids bekannt[5]).

Dioxymethyläthylessigsäure. Siehe Anglicerinsäure und Tiglicerinsäure S. 1031—1032.

Normalcapronsäure, Hexansäure.

Mol.-Gewicht 116,1.

Zusammensetzung: 62,01% C, 10,42% H, 27,57% O.

$$C_6H_{12}O_2 = CH_3(CH_2)_4COOH.$$

Vorkommen: Im Holz von Goupia tomentosa[6]). Im Saft des Fruchtfleisches von Gingko biloba[7]). Im Heracleumöl als Octylester[8]), In Mumien[9]). Capronsäuren, deren Struktur nicht näher erforscht ist, sind ferner gefunden worden in den Blüten von Satyrium hircinum[10]) und im Fuselöl aus Rübenmelasse[11]).

Bildung: Aus Normalamylcyanid durch Verseifung[12]). Durch Oxydation von Normalhexylalkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure[13]). Bei der Gärung von Zucker mit faulem Käse[14]), von Glycerin[15]) und von Weizenkleie[16]). Aus Fibrin durch Streptokokkengärung[17]). Bei der Autolyse der Leber[18]). Bei der Oxydation von Ricinusöl mit Salpeterschwefelsäure[19]). Beim Einblasen von Luft in auf 160° erwärmtes Ricinusöl[20]). Beim Ranzigwerden der Fette[21]). Aus Cyclohexanon unter dem Einfluß des Lichts[22]).

Darstellung: Aus roher Gärungsbuttersäure wird der über 180° siedende Anteil isoliert, mehrfach mit dem 6fachen Vol. Wasser gewaschen und von neuem destilliert[23]).

[1]) Westenberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2997 [1883].
[2]) Miller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 282 [1880].
[3]) Böcking, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 18—24 [1880].
[4]) Wislicenus u. Pückert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **250**, 244 [1889].
[5]) Fichter u. Herbrandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1194, Anm. [1896].
[6]) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 226 [1898].
[7]) Béchamp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 364 [1864].
[8]) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 18 [1869].
[9]) Schmidt, Chem.-Ztg. **32**, 769 [1908].
[10]) Chautard, Jahresber. d. Chemie **1864**, 340.
[11]) Müller, Jahresber. d. Chemie **1852**, 499.
[12]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 75 [1871]; **165**, 118 [1873].
[13]) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 199 [1872].
[14]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 225 [1872]. — Grillone, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 127 [1873]. — Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 89 [1873].
[15]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 355 [1879].
[16]) Freund, Jahresber. d. Chemie **1871**, 595.
[17]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1865 [1897].
[18]) Magnus-Levy, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **365** [1902].
[19]) Tripier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 99 [1894].
[20]) Nördlinger, D. R. P. 167 137 [1906].
[21]) Cohn, Chem.-Ztg. **31**, 855 [1907]. — Scala, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 307 [1908].
[22]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1072 [1908].
[23]) Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 91 [1873].

Physiologische Eigenschaften: Capronsäure liefert bei der Durchblutung der überlebenden Leber bedeutende Mengen Acetessigsäure[1]). Verhalten im Organismus des Diabetikers[2]). Die Normalcapronsäure riecht unangenehm, aber schwächer als Isobutylessigsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ölige Flüssigkeit, die bei —18° erstarrt und bei —5,2° schmilzt[3]). Siedep. 205,7°, 62,5° bei 0,1 mm, 98,7° bei 10 mm[3]). Spez. Gewicht 0,9446 bei 0°. Volumen bei t° $1 + 0{,}00091584\,t + 0{,}0_665767 \cdot t^2 + 0{,}0_82640 \cdot t^3$[4]). Molekulare Verbrennungswärme 839,6 Cal.[5]). Kryoskopisches Verhalten[6]). Brechungsindex für Natriumlicht 1,41635 bei 20°[7]). Dissoziationskonstante $1{,}45 \cdot 10^{-5}$. Elektrische Leitfähigkeit[8]).

Capronsäure ist fast unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essigsäure und Bernsteinsäure gebildet. Elektrolyse mit Wechselströmen liefert Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure, eine Oxycapronsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure[9]). Capronsaures Silber reagiert mit Jod bei 100° unter Bildung von Jodsilber, Kohlensäure und capronsaurem Amyl[10]).

Beim Erhitzen mit Zinkstaub im Rohr entsteht capronsaures Zink, Capronaldehyd und das Keton $C_5H_{11}COC_5H_{11}$[11]).

Salze: $C_6H_{11}O_2Na$. Wenig löslich in heißem Aceton[12]). — $C_6H_{11}O_2K$. Dicke Blätter aus Alkohol[13]). — $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$. Kleine Krystallblättchen. In 100 T. der wässerigen Lösung sind bei 19,5° 2,28 T. wasserfreies Salz enthalten[14]). — $(C_6H_{11}O_2)_2Sr + 3\,H_2O$. In 100 T. Wasser von 24° sind 8,89 T. wasserfreies Salz enthalten. — $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 3\,H_2O$. 100 T. der bei 23° gesättigten Lösung enthalten 11,53 T. wasserfreies Salz[15]). — $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2\,H_2O$. 100 T. Lösung von 10,5° enthalten 11,14 T. wasserfreies Salz[16]). — $(C_6H_{11}O_2)_2Zn + H_2O$. Durch Verreiben von frisch gefälltem Zinkoxyd mit Capronsäure und Wasser. — $(C_6H_{11}O_2)_2Cd + 2\,H_2O$. 100 T. der gesättigten Lösung enthalten bei 23,5° 0,96 T. wasserfreies Salz. — $(C_6H_{11}O_2)_2Cu$. Kleine dunkelgrüne Rhomboeder. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $C_6H_{11}O_2Ag$.

Derivate: Capronsäuremethylester $C_5H_{11}CO_2CH_3$. Siedep. 149,6°, bei 15 mm 52—53°[17]). Spez. Gewicht 0,9039 bei 0°. Volumen bei t° $1 + 0{,}0010376 \cdot t + 0{,}0_512634 \cdot t^2 + 0{,}0_847593 \cdot t^3$[18]).

Capronsäureäthylester $C_5H_{11}CO_2C_2H_5$. Siedep. des Esters aus Gärungscapronsäure 166,9—167,3° bei 738 mm. Spez. Gewicht 0,8898 bei 0°[19]). Capronsäureäthylester aus Normalamylcyanid zeigte den Siedep. 165,5—166° bei 735 mm und das spez. Gewicht 0,8890 bei 0°[20]). Volumen bei t° $1 + 0{,}10093 \cdot t + 0{,}0_516863 \cdot t^2 + 0{,}0_816835 \cdot t^3$[21]).

Capronsäurepropylester $C_5H_{11}CO_2C_3H_7$. Siedep. 185,5° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,8844 bei 0°. Volumen bei t°[21]).

Capronsäurenormalbutylester $C_5H_{11}CO_2C_4H_9$. Siedep. 204,3°. Spez. Gewicht 0,8824 bei 0°. Volumen bei t°[22]).

---

[1]) Embden, Kongr. f. inn. Medizin **1906**, 477. — Embden u. Marx, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 319 [1908].
[2]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903].
[3]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 40 [1894].
[4]) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 67 [1884].
[5]) E. Fischer u. Wrede, Sitzungsber. d. Kais. Akademie d. Wissensch. Berlin **1904**, 687.
[6]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[7]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 183 [1899].
[8]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 176 [1889]. — Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 643 [1905].
[9]) Drechsel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 135 [1886].
[10]) Simonini, Monatshefte f. Chemie **14**, 323 [1893].
[11]) Mailhe, Chem.-Ztg. **33**, 242 [1909].
[12]) Holtzmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 435 [1898].
[13]) Wahlforß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, Ref. 438 [1889].
[14]) Schulze u. Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 527 [1892].
[15]) Kottal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 97 [1873].
[16]) Lieben u. Janecek, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 129 [1877].
[17]) Haller u. Youssouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 803 [1907].
[18]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 278 1886].
[19]) Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 93 [1873].
[20]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 122 [1872].
[21]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 279 [1886].
[22]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 280 [1886].

Capronsäurenormalamylester $C_5H_{11}CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 222—227° [1]).

Capronester des l-Amylalkohols ($[\alpha]_D = -4{,}4°$) $C_5H_{11}CO_2CH_2CH\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$. Siedep. 212—214° bei 727 mm Druck. Spez. Gewicht 0,859 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4201 bei 20°. Spez. Drehung +2,400 bei 20° [2]).

Capronsäurenormalhexylester $C_5H_{11}CO_2C_6H_{13}$. Entsteht bei der Oxydation des Normalhexylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Siedep. 245,6 (korr.) bei 761 mm Druck [3]).

Capronsäurenormalheptylester $C_5H_{11}CO_2C_7H_{15}$. Siedep. 259,4°. Spez. Gewicht 0,8769 bei 0°. Volumen bei t° [4]).

Capronsäurenormaloctylester $C_5H_{11}CO_2C_8H_{17}$. Im Öl von Herakleum spondylium [5]). Siedep. 275,2°. Spez. Gewicht 0,8748 bei 0°. Volumen bei t° [4]).

Tricaproin $C_3H_5(OCOC_5H_{11})_3$. Mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. Erstarrt schwierig und ist bei —25° wieder geschmolzen. Spez. Gewicht 0,9867 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,44265 bei 20° [6]).

Capronsäureacetolester $C_5H_{11}CO_2CH_2COCH_3$. Aus Capronsäure, Monochloraceton und Natrium. Siedep. 107—108° bei 10 mm. Das Semicarbazon bildet Krystalle vom Schmelzp. 91° (korr.) [7]).

Caproylchlorid $C_5H_{11}COCl$. Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit [8]). Siedep. 151—153°.

Capronsäureanhydrid $\begin{matrix}C_5H_{11}CO\\C_5H_{11}CO\end{matrix}O$. Scharf riechende Flüssigkeit, die bei —17° nicht erstarrt. Spez. Gewicht 0,9279 bei 17°. Siedep. 241—243° unter partieller Zersetzung [9]).

Capronamid $C_5H_{11}CONH_2$. Durch Erhitzen von Ammoniumcaproat auf 230°. Dünne Tafeln mit tafeliger Spaltbarkeit [10]). Schmelzp. 100° [11]). Siedep. 255° [12]). Spez. Gewicht 0,999.

Capronsäureimid $\begin{matrix}C_5H_{11}CO\\C_5H_{11}CO\end{matrix}NH$. Glänzende Prismen. Schwer löslich in Äther [9]).

Capronsäureanilid $C_5H_{11}CONHC_6H_5$. Glänzende Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 95°. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther [13]).

Capronitril, Normalamylcyanid $C_5H_{11}CN$. Findet sich unter den neutralen Oxydationsprodukten des Ricinusols mit Salpetersäure. Farbloses Öl vom Siedep. 162—163° [14]). Tödliche Dosis beim Kaninchen 0,25 ccm.

Hexenylamidoxim $C_5H_{11}C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$. Schmelzp. 48° [9]).

α-Bromcapronsäure $CH_3(CH_2)_3CHBrCOOH$. Aus Capronsäure und Brom bei 140° [15]) oder nach Hell-Vollhard-Zelinsky [16]). Flüssig. Siedep. gegen 240°.

β-Bromcapronsäure $CH_3(CH_2)_2CHBrCH_2COOH$. Schmelzp. 34,5—35° [17]).

δ-Bromnormalcapronsäure $CH_3CH_2CHBr(CH_2)_2COOH$. Durch Vereinigung von Hydrosorbinsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Schweres Öl, das bei —18° nicht fest wird. Zersetzt sich beim Destillieren [18]). Beim Kochen mit Wasser geht sie in das Lacton der γ-Oxycapronsäure über [19]).

Dibromcapronsäure $C_6H_{10}O_2Br_2$. Aus Sorbinsäure mit einem großen Überschuß von Bromwasserstoffsäure. Große Krystalle vom Schmelzp. 68° aus Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Simonini, Monatshefte f. Chemie **14**, 323 [1893].
[2]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 282 [1896].
[3]) Franchimont u. Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 197 [1872].
[4]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 281 [1886].
[5]) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 18 [1869].
[6]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 193 [1899].
[7]) Locquin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1274 [1904].
[8]) Béchamp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 364 [1864].
[9]) Norstedt u. Wahlforß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 637 [1892].
[10]) Kahrs, Zeitschr. f. Krystallographie **40**, 475 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I.
[11]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1411 [1884].
[12]) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 495 [1868].
[13]) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1201 [1883].
[14]) Wahlforß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, Ref. 711 [1888]; **23**, 404 [1890].
[15]) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 78 [1862/63].
[16]) E. Fischer u. Hagenbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2381 [1900].
[17]) Fittig u. Baker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 122 [1894].
[18]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 43 [1880].
[19]) Fittig u. Hjelt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 67 [1881].

α, β-Dibromcapronsäure $CH_3CH_2CH_2CHBrCHBrCOOH$. Blättchen vom Schmelzp. 70,5—71,5° [1]).

Jodnormalcapronsäure $C_6H_{11}O_2J$. Aus Hydrosorbinsäure mit $1^1/_2$ Volumteilen bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure. Öl, das beim Behandeln mit Natriumamalgam Normalcapronsäure liefert [2]).

α-Oxynormalcapronsäure $CH_3(CH_2)_3CHOHCOOH$. Aus α-Aminonormalcapronsäure und salpetriger Säure [3]). Aus α-Bromnormalcapronsäure durch Kochen mit Soda [4]). Kugelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 60—62°.

γ-Oxycapronsäure $CH_3CH_2CHOH(CH_2)_2COOH$. Aus γ-Bromcapronsäure entsteht durch Kochen mit Wasser Caprolacton $C_6H_{10}O_2$, das Anhydrid der sehr unbeständigen γ-Oxycapronsäure. Siedep. 220°.

δ-Oxycapronsäure $CH_3CHOH(CH_2)_3COOH$. Durch Reduktion von γ-Acetobuttersäure mit Natriumamalgam [5]). Zerfällt leicht in Wasser und das bei 16—17° schmelzende Anhydrid.

Amylcaproylharnstoff $C_5H_{11}CONHCONHC_5H_{11}$. Entsteht beim Abbau des Normalcapronamids mit Brom und Alkali. Blättchen vom Schmelzp. 97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther [6]).

Caproylthiocarbimid $C_5H_{11}COCNS$. Aus Caproylchlorid und Rhodanammonium. Siedep. 108° bei 23 mm. Spez. Gewicht 1,0165 bei 18° (Wasser von 15° = 1) [7]).

Caproylessigsäure $C_6H_5COCH_2COOH$. Nur in Form der Ester beständig. Der Methylester ist eine farblose Flüssigkeit, siedet unter 19 mm Druck bei 118° und besitzt bei 0° das spez. Gewicht 0,991.

Caproylisobuttersäure $C_5H_{11}COCH_2\underset{|}{\overset{CH_3}{CH}}COOH$. Schmelzp. 33° [8]). Sehr hygroskopische Krystalle aus Petroläther. Siedep. 190° bei 38 mm Druck.

Caproylacetessigsäure

$$C_5H_{11}CO-\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CO}}}\underset{|}{CH}\underset{|}{COOH}$$

Der Methylester siedet bei 144° unter 21 mm Druck. Spez. Gewicht 1,056 bei 0°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht Methylalkohol, Kohlensäure und Caproylaceton [9]). Das Kupfersalz des Äthylesters schmilzt bei 53° [10]).

Caproylaceton $C_5H_{11}COCH_2COCH_3$. Bei der Spaltung von Caproylacetessigester mit Wasser. Siedep. 98—100° bei 20 mm Druck. Das Kupfersalz schmilzt bei 134° [9]).

Isobutylessigsäure, Isocapronsäure, 5-Methylpentansäure.

Mol.-Gewicht 116,1.

Zusammensetzung 62,01% C, 10,42% H, 27,57% O.

$$C_6H_{12}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2CH_2COOH.$$

Vorkommen: In der Kuhbutter als Glycerid [11]).

Bildung: Beim Zerlegen von Isoamylcyanid mit Alkalien [12]). Bei der Reduktion von Leucin mit Jodwasserstoffsäure [13]). Aus Isobutylacetessigester durch Verseifen mit Baryt [14]).

[1]) Fittig u. Baker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 122 [1894].
[2]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 44 [1880].
[3]) Schulze u. Likiernik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 524 [1894].
[4]) Jelisafow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **12**, 367 [1880].
[5]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 133 [1883].
[6]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 758 [1882].
[7]) Dixon, Journ. Chem. Soc. **85**, 807 [1904].
[8]) Blaise u. Luttringer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1095 [1905].
[9]) Bongert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 820 [1901].
[10]) Locquin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 108 [1902].
[11]) Chevreul, Recherches sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823. S. 134.
[12]) Frankland u. Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 303 [1848].
[13]) Hüfner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 391.
[14]) Rohn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 316 [1878].

Aus Isobutylmalonsäure durch Destillation[1]). Durch Überleiten von Kohlensäure über Natriumisoamyl[2]). Aus der Verbindung $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CHCH_2CH_2MgJ$ mit Kohlensäure[3]).

Darstellung: Durch Erhitzen von Isobutylmalonsäure über den Schmelzpunkt[4]).

Physiologische Eigenschaften: Isobutylessigsäure bildet bei der Durchströmung der überlebenden Leber kein Aceton[5]) und hemmt die Acetessigsäurebildung aus Normalcapronsäure bei der künstlichen Durchblutung der überlebenden Leber[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl, das bei —18° nicht erstarrt. Siedep. 199,5—200°, korrigiert 207,7°; 55,3° bei 0 mm, 101,3° bei 15 mm[7]). Schmelzp. —35°. Dampftension bei verschiedenen Temperaturen[8]). Molekulare Verbrennungswärme 837,5 Cal.[9]). Kryoskopisches Verhalten[10]). Dissoziationskonstante, $1{,}57 \cdot 10^{-5}$[11]). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Isocaprolacton[12]). Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Anhydrid der α-Methyloxyglutarsäure gebildet.

Salze: $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Prismen. 100 T. der bei 21° gesättigten Lösung enthalten 5,48 T. wasserfreies Salz. — $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 5\,H_2O$. Löslichkeit in Wasser bei t° 7,38 + 0,12402 (t — 0,8) + 0,00182 (t—0,8)² T. wasserfreies Salz in 100 T. — $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 4\,H_2O$. 100 T. Wasser von t° lösen 14,28—0,11648 (t—0,5) + 0,00176 (t—0,5)² T. wasserfreies Salz. — $C_6H_{11}O_2Ag$. 100 T. Wasser von t° lösen 0,1674 — 0,000849 (t — 1) + 0,000322 (t — 1)² T. des Salzes[13]).

Derivate: Methylisocaproat $C_5H_{11}CO_2CH_3$.

Äthylisocaproat $C_5H_{11}CO_2C_2H_5$. Siedep. 160,4° bei 737 mm. Spez. Gewicht 0,887 bei 0°, 0,8705 bei 20°[14]).

Isoamylisocaproat $C_5H_{11}CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 215—220°. Entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Zink und Isoamyljodid auf Oxalester[15]).

Isocaproylchlorid $C_5H_{11}COCl$. Siedep. 141—142°. Spez. Gewicht 0,9697 bei 20°[16]).

Isocapronamid $C_5H_{11}CONH_2$. Durch Erhitzen von isocapronsaurem Ammoniak auf 230°[17]). Durch Eintropfen von Isocaproylchlorid in konz. eisgekühltes Ammoniak. Schmelzp. 120°[18]). Das Oxim entsteht durch Addition von Hydroxylamin an Isocapronitril und schmilzt bei 58°[19]).

Isocapronitril $C_5H_{11}CN$. Aus Isoamyljodid oder -bromid mit Cyankali[20]). Siedep. 155,5° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,8075 bei 14,2°. Molekulares Brechungsvermögen 47,83[21]). Spez. Wärme und latente Verdampfungswärme[22]). **Chlorisocapronsäuren** sind in freiem Zustand nicht bekannt.

α-Bromisocapronsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $CHCH_2CHBrCOOH$. Darstellung durch Bromieren von Isocapronsäure nach Hell-Vollhard-Zelinsky[23]). Siedep. 128—131° unter 12 mm Druck. Das Chlorid entsteht durch Zusammenbringen von Bromisocapronsäure und Phosphorpentachlorid, zuletzt unter Erwärmen. Siedep. 68—71° bei 12 mm[24]).

[1]) König, Monatshefte f. Chemie **15**, 20 [1894].
[2]) Wanklyn u. Schenk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 120 [1868].
[3]) Zelinsky, Chem. Centralbl. **1904**, II, 70.
[4]) Bentley u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 48 [1898].
[5]) Embden, Salomon u. Schmidt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 140 [1906].
[6]) Embden u. Wirth, Biochem. Zeitschr. **27**, 10 [1910].
[7]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 48 [1894].
[8]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 594 [1897].
[9]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 108 [1894].
[10]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[11]) Drucker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 644 [1905].
[12]) Bredt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 59 [1881].
[13]) König, Monatshefte f. Chemie **15**, 21 [1894].
[14]) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 125 [1873].
[15]) Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 18 [1867].
[16]) Freundler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 833 [1895].
[17]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 983 [1882].
[18]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2348 [1898].
[19]) Jakoby, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1500 [1886].
[20]) Balard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 313 [1844].
[21]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 172 [1893].
[22]) Luginin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 366 [1899].
[23]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2988 [1903].
[24]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2492 [1904].

ν-Oxyisocapronsäure, Leucinsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2CHOHCOOH$. Die inaktive Form entsteht aus d, l-Leucin, die aktive aus l-Leucin durch Desamidierung mit Natriumnitrit unter mäßiger Erwärmung. Reinigung über die Zinksalze. Beide Säuren krystallisieren sehr leicht aus Äther, Petroläther. Schmelzp. der d, l-Leucinsäure 64°, der l-Leucinsäure 78—79° (Beginn des Sinterns 58—59° resp. 72—73°[1]).

d, l-ν-Oxyisocapronsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2CHOHCOOH$. Entsteht aus Isovaleraldehydcyanhydrin durch Hydrolyse mit rauchender Salzsäure[2]) oder beim Erhitzen von Isobutyltartronsäure auf 180°. Schmelzp. 56°[3]).

ν-Hydroxylaminoisobutylessigsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2\underset{|}{C}HCOOH$ (NHOH). Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 151°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther[4]).

Methyläthylpropionsäure, 3-Methylpentansäure.

Mol.-Gewicht 116,1.

Zusammensetzung: 62,01 %C, 10,42% H, 27,57% O.

$$C_6H_{12}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3CH_2\end{matrix}\!\!>\!CHCH_2COOH.$$

Vorkommen: Unter den Fäulnisprodukten der Proteinstoffe[5]).

Bildung: Bei der Oxydation des aktiven Hexylalkohols aus römisch Kamillenöl[6]). Die inaktive Säure entsteht beim Erhitzen der sekundären Butylmalonsäure über den Schmelzpunkt[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 196—198° bei 770 mm. Spez. Gewicht 0,930 bei 15°. Spez. Drehung bei 17° in 21,4proz. Ligroinlösung + 8,98°[8]).

Salze: 1. Salze der aktiven Säure: $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Gibt das Krystallwasser im Exsiccator ab. — $C_6H_{11}O_2Ag$. Kleine Nadeln aus Wasser. 4mal schwerer löslich als das Silbersalz der racemischen Säure[8]). 2. Salze der inaktiven Säure: $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Löslichkeit in 100 T. Wasser von t° $12{,}642 + 0{,}31185\,(t - 1) + 0{,}00381\,(t - 1)^2$ T. wasserfreies Salz[9]). — $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 3^1/_2H_2O$. Löslichkeit in 100 T. Wasser von t° $11{,}711 - 0{,}33372\,t + 0{,}00464\,t^2$ T. Salz. — $C_6H_{11}O_2Ag$. Löslichkeit in 100 T. Wasser von t $0{,}8803 - 0{,}00287 \cdot t + 0{,}00006 \cdot t^2$ T. Salz.

Derivate: **Äthylester** $C_5H_{11}CO_2C_2H_5$. Siedep. 157—158°.

Ester des aktiven Hexylalkohols. Bildet sich bei der Oxydation des Alkohols mit Chromsäuregemisch. Siedep. 233 — 234° bei 768 mm. Spez. Gewicht 0,867 bei 15°. Spez. Drehung bei 15° +12,86°[6]).

Caprylsäure, Octansäure.

Mol.-Gewicht 144,13.

Zusammensetzung 66,62% C, 11,19% H, 21,19% O.

Vorkommen: Als Glycerid im Cocostalg[10]), in der Kuhbutter[11]), als Äthyl- und Isoamylester im schottischen Fuselöl[12]), im Weinfuselöl[13]), im Fuselöl aus Korn, Mais[14]) und Rüben-

---

[1]) Sachs, Biochem. Zeitschr. **27**, 29 [1910].
[2]) Erlenmeyer u. Sigel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1109 [1874].
[3]) Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 239 [1881].
[4]) v. Miller u. Plöchl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1556 [1893].
[5]) Neuberg u. Rosenberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 178 [1908].
[6]) van Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 221 [1886].
[7]) van Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **6**, 153 [1887]. — Bentley, Journ. Chem. Soc. **67**, 267 [1895].
[8]) Neuberg u. Rewald, Biochem. Zeitschr. **9**, 410 [1908].
[9]) Kulisch, Monatshefte f. Chemie **14**, 561 [1893].
[10]) Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 399 (1845). — Oudemans, Jahresber. d. Chemie **1860**, 322.
[11]) Lerch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **49**, 214 [1844].
[12]) Rowney, Jahresber. d. Chemie **1852**, 499.
[13]) Wetherill, Jahresber. d. Chemie **1853**, 441.
[14]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 315 [1861].

melasse[1]). Im ätherischen Öl von Artemisia herba alba[2]). Im Limburger Käse[3]). Wahrscheinlich im Bürzeldrüsenfett der Gänse[4]).

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Ölsäure[5]). Durch Oxydation von Normaloctylalkohol[6]). Durch Reduktion von Amylpropiolsäure mit Natrium und Alkohol[7]). Beim Ranzigwerden der Fette[8]).

Darstellung: Cocosfett wird mit Natronlauge verseift und die erhaltenen Fettsäuren mit Wasserdampf destilliert. Aus der zwischen 220 –240 siedenden Fraktion der in das Destillat übergegangenen Säuren werden die Bariumsalze hergestellt. Das caprylsaure Barium wird von dem leichter löslichen caprinsauren Salz durch Umkrystallisieren getrennt[9]).

Bestimmung: In der Butter neben Capronsäure und Buttersäure durch fraktionierte Wasserdampfdestillation[10]). Aus einem Fettsäuregemisch werden durch Wasser von 80° Buttersäure und Capronsäure leicht, Caprylsäure nur in geringer, bestimmter Menge ausgeschüttelt[11]).

Physiologische Eigenschaften: Caprylsäure wird bei der Durchblutung der überlebenden Leber über Acetessigsäure abgebaut[12]). Sie riecht unangenehm schweißähnlich, der Dampf reizt stark zum Husten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Caprylsäure krystallisiert in Blättchen vom Schmelzp. 16 16,5 [6]). Das fest gewordene Öl stellt eine strahlig krystallinische Masse dar. Siedep. 237,5 (korr.) bei 761,5 mm. Spez. Gewicht 0,9139 bei 20° [13]). Brechungsindex für Natriumlicht 1,4285 bei 20°. Siedep. 123,5 — 124,3° bei 10 mm Druck, bei 0 mm Druck 88,7° [14]). Volumen bei t $1 + 0{,}0008934 \cdot t + 0{,}0_8 37329 \cdot t^2$ [15]). Molekulare Verbrennungswärme 1139,965 Cal. [16]). Kryoskopisches Verhalten[17]). Esterifizierungskonstante[18]). Caprylsäure ist auch in heißem Wasser sehr schwer löslich, ungefähr in 400 T., und scheidet sich beim Erkalten vollständig wieder ab. Beim Erhitzen der Caprylsäure mit Zinkstaub auf 300° wird Zinkcaprylat, Caprylaldehyd und Caprylon $C_7H_{15}COC_7H_{15}$ erhalten[19]).

Salze:[20]) $C_8H_{15}O_2Na$. Unkrystallisierbar. — $(C_8H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$. Viel schwerer löslich als das Bariumsalz. Lange, dünne Nadeln. — $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$. Löslichkeit in Wasser von 20° 0,624 : 100. Flache, konzentrisch gruppierte Nadeln, welche trocken perlmutterartigen Fettglanz besitzen. — $(C_8H_{15}O_2)_2Mg$. Glänzende, sternförmig gruppierte Blättchen. — $(C_8H_{15}O_2)_2Pb$. Schmelzp. 83,5—84,5°. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, aus dem es in glänzenden Blättchen herauskommt. — $(C_8H_{15}O_2)_2Cu$. Schmelzp. 264—266°. Löslich in Alkohol. Krystallisiert in kleinen Blättchen. — $(C_8H_{15}O_2)_2Zn$. Weiße kleine Schuppen vom Schmelzp. 134,5 — 135,5°. Das Quecksilbersalz bildet kleine Nadeln oder Blättchen aus Wasser. — $C_8H_{15}O_2Ag$. Käsiger Niederschlag.

Derivate: Methylester $C_7H_{15}CO_2CH_3$. Erstarrt bei — 40° zu einer blätterigen Masse. Siedep. 192—194° [21]), 95° bei 25 mm, 83° bei 15 mm [22]). Spez. Gewicht 0,887 bei 18°, 0,8942 bei 0°. Volumen bei t° $1 + 0{,}0009301 \cdot t + 0{,}0_5 13406 \cdot t^2$ [23]).

[1]) Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 399 [1845]. — Perrot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 64 [1858].
[2]) Grimal, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 694 [1904].
[3]) Iljenko u. Laskowsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 85 [1845].
[4]) de Jonge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 234 [1879].
[5]) Gottlieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 63 [1846].
[6]) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 9 [1869].
[7]) Moureu u. Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 988 [1901].
[8]) Scala, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 319 [1908].
[9]) Renesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 380 [1874].
[10]) Dons, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **14**, 333 [1907].
[11]) Dons, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **15**, 75 [1908]; **16**, 705 [1909].
[12]) Embden u. Marx, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 319 [1908].
[13]) Renesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 381 [1874].
[14]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 184 [1899].
[15]) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 71 [1884].
[16]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 418 [1885].
[17]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[18]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1907].
[19]) Mailhe, Chem.-Ztg. **33**, 242 [1909].
[20]) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 9 [1869]. — Renesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 381 [1874].
[21]) Cahours u. Demarçay, Bulletin de la Soc. chim. [2] **34**, 481 [1880].
[22]) Haller u. Youssouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 803 [1907].
[23]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 286—288 [1886].

Äthylcaprylat $C_7H_{15}CO_2C_2H_5$. Aus gleichen Teilen Äthylalkohol und Caprylsäure durch Vermischen mit einem halben Teil konz. Schwefelsäure. Angenehm nach Früchten riechende, leichte Flüssigkeit. Siedep. 207—208° bei 753 mm. Volumen bei t° [1]).

Propylcaprylat $C_7H_{15}CO_2C_3H_7$. Siedep. 224,7°. Spez. Gewicht 0,8805 bei 0°. Volumen bei t° [1]).

Normalbutylcaprylat $C_7H_{15}CO_2C_4H_9$. Siedep. 240,5°. Spez. Gewicht 0,8797 bei 0°. Volumen bei t° [1]).

Aktives Amylcaprylat $C_7H_{15}CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 250—253° bei 727 mm. Spez. Gewicht 0,860 bei 20°. Brechungsindex 1,4273 bei 20,4°. Spez. Drehung 2,10° bei 20° [2]).

Normalheptylcaprylat $C_7H_{15}CO_2C_7H_{15}$. Aus caprylsaurem Silber und Normalheptyljodid. Siedep. 289,8°. Schmelzp. —6°. Spez. Gewicht 0,875 bei 0°. Volumen bei t° [1]).

Normaloctylcaprylat $C_7H_{15}CO_2C_8H_{17}$. Entsteht bei der Oxydation des Normaloctylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure [3]). Schmelzp. —9° bis —12°. Siedep. 305,9°. Spez. Gewicht 0,8755 bei 0° (Wasser von 0° = 1). Volumen bei t° [4]).

Tricaprylin $C_3H_5(OCOC_7H_{15})_3$. Aus Glycerin und überschüssiger Caprylsäure durch Erhitzen am absteigenden Kühler. Farb- und geruchlose Flüssigkeit ohne Geschmack. Wird bei —15° fest und schmilzt bei +8—8,3°. Leicht löslich in abs. Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Spez. Gewicht 0,9540 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,44817 bei 20° [5]).

Caprylchlorid $C_7H_{15}COCl$. Aus Caprylsäure und Phosphorpentachlorid bei 0°. Siedepunkt 83° unter 15 mm Druck [6]). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem unangenehmem Geruch. Spez. Gewicht 0,975 bei 8°. Siedep. 194—195° unter gewöhnlichem Druck [7]).

Caprylsäureanhydrid $\begin{matrix} C_7H_{15}CO \\ C_7H_{15}CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Siedep. 280—290° [8]).

Caprylamid $C_7H_{15}CONH_2$. Durch Eintropfen des Chlorids in stark gekühltes 28proz. Ammoniak. Schmelzp. 97—98° [9]).

Caprylsäureanilid $C_7H_{15}CONHC_6H_5$. Aus 1 Mol. Caprylsäure und 1 Mol. Anilin durch 8—10stündiges Erhitzen im Rohr auf 160—190°. Schmelzp. 57° [10]).

Caprylsäure-p-toluidid $C_7H_{15}CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 67° [10]).

Caprylsäure-α-naphthalid $C_7H_{15}CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 95° [10]).

Caprylsäurenitril, Octonitril $C_7H_{15}CN$. Aus Ammoniumcaprylat mit Phosphorpentoxyd [11]). Siedep. 235—237°. Spez. Gewicht 0,8201 bei 13,5°.

α-Hydroxylaminocaprylsäure $CH_3(CH_2)_5\overset{NHOH}{\underset{|}{C}}HCOOH$. Rhomboeder aus Alkohol. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin [12]).

Bromcaprylsäure $C_8H_{15}O_2Br$. Der Äthylester siedet bei 245—247° [13]).

α-Oxycaprylsäure $CH_3(CH_2)_5CHOHCOOH$. Aus Önanthol und Blausäure oder aus α-Bromcaprylsäure mit Baryt. Große Platten. Schmelzp. 69,5° [14]).

α-Aminocaprylsäure $CH_3(CH_2)_5CHNH_2COOH$. Aus Önanthol durch Cyanhydrinsynthese. Perlmutterglänzende Blättchen [15]).

Nitrocaprylsäure $C_8H_{15}O_2NO_2$. Bei 2 Monate langem Kochen der nicht flüchtigen Säure des Cocosöls mit 3 T. konz. Salpetersäure. Rötlichgelbes Öl. Spez. Gewicht 1,093 bei 18°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in konz. Salpetersäure [16]).

[1]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 286—288 [1886].
[2]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 283 [1896].
[3]) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 6 [1869].
[4]) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 289 [1886].
[5]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 193 [1899].
[6]) Krafft u. König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2384 [1890].
[7]) Henry, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 252 [1889].
[8]) Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 229 [1853].
[9]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2348 [1898].
[10]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
[11]) Felletar, Jahresber. d. Chemie **1868**, 634.
[12]) v. Miller u. Plöchl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1558 [1893].
[13]) Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2223 [1881].
[14]) Erlenmeyer u. Sigel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 103 [1875].
[15]) Erlenmeyer u. Sigel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 344 [1874].
[16]) Wirz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 289 [1857].

Pelargonsäure, Nonansäure.

Mol.-Gewicht 158,14.

Zusammensetzung: 68,31% C, 11,47% H, 20,22% O.

$$C_9H_{18}O_2 = CH_3(CH_2)_7COOH.$$

Vorkommen: Im flüchtigen Öl von Pelargonium roseum[1]). Im Runkelrübenfuselöl[2]).

Bildung: Bei der Oxydation der Ölsäure[3]) und Stearolsäure[4]) durch Salpetersäure. Ebenso aus Methylnonylketon[5]), Behenolsäure[6]) und Erucasäure[7]). Durch Verseifung von Normaloctylcyanid[8]). Beim Erhitzen von Heptylacetessigester[9]) mit Kali und wenig Wasser. Beim Schmelzen von Undecylensäure aus Ricinusöl mit Kali[10]). Bei dreistündigem Erhitzen von sebacinsaurem Barium mit Natriummethylat auf 300° [11]). Bei der Reduktion der Hexylacetylencarbonsäure mit Natrium und Alkohol[12]). Beim Ranzigwerden der Fette[13]).

Darstellung: Aus Ricinusol wird durch Destillation bei 90 mm Druck die bei 24,5° schmelzende Undecylensäure dargestellt. Für 1 T. dieser Säure gibt man 4 T. festes Kali und wenig Wasser in einen eisernen Kessel und erhitzt das sich lösende Gemenge unter Rühren. Sobald kein Wasserdampf mehr entweicht, kommt die Masse in gleichmäßigen Fluß und entwickelt 2—3 Stunden lang Wasserstoff. Man löst dann die erkaltete Schmelze in Wasser, zersetzt sie durch Salzsäure und reinigt das ausgeschiedene Öl durch Waschen mit Wasser und Destillieren im Vakuum[14]).

Nachweis: Pelargonsäurehaltige Substanzen geben beim Erwärmen mit trocknem Kaliumäthylsulfat den charakteristischen Geruch des Pelargonsäureesters[15]).

Physiologische Eigenschaften: Pelargonsäure liefert bei der Durchblutung der überlebenden Leber keine Acetessigsäure[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Pelargonsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl, erstarrt aber beim Abkühlen und schmilzt bei 12,5°. Sie siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 253—254° (korr.)[17]). Siedep. 94,5° bei 0 mm, 145,6° bei 16,2 mm[18]). Spez. Gewicht (flüssig) 0,9109 bei 12,5° [17]). Molekulare Verbrennungswärme 1287,35 Cal.[19]). Molekularbrechungsvermögen für Natriumlicht 73,58[20]). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff entsteht Nonan, mit Zinkstaub bei 300° wird hauptsächlich Nonylaldehyd und Nonylon $C_8H_{17}COC_8H_{17}$ gebildet[21]).

Salze:[22]) $C_9H_{17}O_2NH_4$. $C_9H_{17}O_2Na$. $C_9H_{17}O_2K$. Leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen. — $(C_9H_{17}O_2)_2Ca$. Blättchen aus Alkohol. — $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$. Durch Sättigen der Säure mit Barytwasser erhalten. Schöne, atlasglänzende Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_{17}O_2)_2Zn$. Schmelzp. 131—132°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — $(C_9H_{17}O_2)_2Cd$. Kleine, glänzende, weiße Blättchen vom Schmelzp. 96°. — $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmilzt bei 260°. — $C_9H_{17}O_2Ag$.

[1]) Pleß, Annalen der Chemie u. Pharmazie **59**, 54 [1846].
[2]) Perrot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 64 [1858].
[3]) Redtenbacher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 52 [1846].
[4]) Limpach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 299 [1878].
[5]) Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 245 [1848].
[6]) v. Großmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 642 [1893].
[7]) Fileti u. Ponzio, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 383 [1893].
[8]) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 333 [1872].
[9]) Jourdan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 107 [1880].
[10]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2034 [1877]. — Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1413 [1878].
[11]) Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2136 [1889].
[12]) Moureu u. Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 990 [1901].
[13]) Scala, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 319 [1908].
[14]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1691 [1882].
[15]) Castellana, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 106 [1906].
[16]) Embden, Kongr. f. inn. Medizin **1906**, 477. — Embden u. Marx, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 319 [1908].
[17]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1692 [1882].
[18]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 43 [1894].
[19]) Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 222 [1887].
[20]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 165 [1893].
[21]) Mailhe, Chem.-Ztg. **33**, 242 [1909].
[22]) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 335 [1872].

Derivate: Methylpelargat[1]) $C_8H_{17}CO_2CH_3$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedep. 213—214°. Spez. Gewicht 0,8765 bei 17,5°.

Äthylpelargat[1]) $C_8H_{17}O_2C_2H_5$. Siedep. 227—228°. Spez. Gewicht 0,8655 bei 17,5°.

Aktives Amylpelargat $C_9H_{17}O_2C_5H_{11}$. Siedep. 262—265° bei 727 mm Druck. Spez. Gewicht 0,861 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4298 bei 20°. Spez. Drehung 1,95 bei 20°[2]).

Pelargylchlorid $C_8H_{17}COCl$. Aus Pelargonsäure und Phosphorpentachlorid[3]) oder Phosphortrichlorid[4]) in der Wärme. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Spez. Gewicht 0,998 bei 8°. Siedep. 220° bei 750 mm, 98° bei 15 mm[5]).

Pelargonsäureanhydrid $\begin{matrix}C_8H_{17}CO\\C_8H_{17}CO\end{matrix}$ O. Leichtes Öl, das beim Abkühlen erstarrt und bei 5° wieder schmilzt[6]).

Pelargonamid $C_8H_{17}CONH_2$. Entsteht durch Erhitzen von pelargonsaurem Ammoniak. Perlmutterglänzende Krystallmasse vom Schmelzp. 99°[7]).

Pelargonanilid $C_8H_{17}CONHC_6H_5$. Durch 8—10stündiges Erhitzen von Pelargonsäure mit 1 Mol. Anilin auf 160—190°. Schmelzp. 57°[8]).

Pelargon-p-toluidid $C_8H_{17}CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 81°.

Pelargon-α-naphthalid $C_8H_{17}CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 91°.

Brompelargonsäure $C_9H_{17}O_2Br$. Durch Behandeln von Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Soda in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich ein Octylen ist[9]).

Pelargonsäurenitril $C_8H_{17}CN$. Aus Normaloctyljodid mit Cyankali bei 180°[10]). Bei der Oxydation von Methylnonylketon[11]) mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,23). Siedep. 214—216°. Spez. Gewicht 0,786 bei 16°.

β-Oxynonansäure $CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2COOH$. Nadeln. Schmelzp. 48—51°[12]).

Caprinsäure, Decansäure.

Mol.-Gewicht 172,16.

Zusammensetzung: 69,70% C, 11,71% H, 18,59% O.

$$C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8COOH.$$

Vorkommen: Im Cocosöl[13]). Im ungarischen und schottischen Fuselöl[14]) als Isoamylester. Im Öl von Artemisia herba alba[15]). Als Glycerid in der Kuhbutter[16]). Im Limburger Käse[17]).

Bildung: Beim Ranzigwerden der Fette[18]). Beim Kochen von Octylacetessigester mit alkoholischem Kali[19]). Bei der trocknen Destillation der Ölsäure[20]). Aus Caprinalkohol durch Oxydation mit Permanganat[21]).

---

[1]) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 338 [1872].
[2]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 283 [1896].
[3]) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1850**, 412.
[4]) Henry, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 254 [1899].
[5]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2384 [1890].
[6]) Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 231 [1853].
[7]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 984 [1882].
[8]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
[9]) Schneegans, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 83 [1885].
[10]) Eichler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1888 [1879].
[11]) Hell u. Kitrosky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 985 [1891].
[12]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2736 [1894].
[13]) Görgey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 295 [1848].
[14]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 312 [1861]. — Grimm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 264 [1871]. — Rowney, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 236 [1851].
[15]) Grimal, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 694 [1904].
[16]) Chevreul, Recherches chimique sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823. S. 143.
[17]) Iljenko u. Laskowsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 85 [1845].
[18]) Cohn, Chem.-Ztg. **31**, 855 [1907]. — Scala, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 307 [1908].
[19]) Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 5 [1880].
[20]) Redtenbacher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 54 [1846].
[21]) Schultz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3613 [1909].

Darstellung: Aus vergorenen Wollwaschwässern. Man säuert an, schüttelt mit Äther aus und kocht die ätherlöslichen Produkte mehrmals mit Wasser aus, das die Caprinsäure aufnimmt. Man entfernt durch Wasserdampfdestillation die niederen Fettsäuren und reinigt den Rückstand über das Bariumsalz[1]). Synthetisch aus Pelargonsäure[2]).

Nachweis: In der Butter[3]).

Physiologische Eigenschaften: Caprinsäure riecht unangenehm, schweißähnlich. Sie wird in der überlebenden Leber unter Bildung von Acetessigsäure abgebaut[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln vom Schmelzp. 31,3°. Siedep. 268,4° (korr.), nicht ohne merkliche Veränderung[5]); unter 15 mm Druck 159,5°, unter 0,1 mm 116°[6]). Spez. Gewicht 0,8858 bei 40°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,42855 bei 40°[7]). Molekulare Verbrennungswärme 1458,3 Cal.[8]). Kryoskopisches Verhalten[9]). Esterifizierungsgeschwindigkeit[10]). Caprinsäure ist etwas löslich in kochendem Wasser.

Salze: Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. $C_{10}H_{19}O_2Na$. — $(C_{10}H_{19}O_2)_2Mg$. — $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ca$. Ähnelt dem Barytsalz, ist aber leichter löslich[11]). Bei der trocknen Destillation liefert es Caprinon, $C_9H_{19}COC_9H_{19}$[12]) — $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ba$. Beim Kochen von Caprinsäure mit Ätzbaryt. Blendendweiße lockere Blättchen. — $(C_{10}H_{19}O_2)_2Cu$. $C_{10}H_{19}O_2Ag$. Voluminöser weißer Niederschlag.

Derivate: Methylcaprinat $C_9H_{19}CO_2CH_3$. Schmelzp. —18°[13]). Siedep. 223—224°[14]), unter 15 mm Druck 114°[13]).

Äthylcaprinat $C_9H_{19}CO_2C_2H_5$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 243—245°. Spez. Gewicht 0,862[15]).

Isoamylcaprinat $C_9H_{19}CO_2C_5H_{11}$. Ist der Hauptbestandteil des ungarischen Weinfuselöls[14]). Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 275—290°.

Tricaprin $C_3H_5(OCOC_9H_{19})_3$. Große Krystalle vom Schmelzp. 31,1°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, ebenso in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. Spez. Gewicht 0,9205 bei 40°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,44461[16]).

Caprinsäurechlorid $C_9H_{19}COCl$. Aus Caprinsäure mit Phosphorpentachlorid. Siedep. 114° unter 15 mm Druck. Farblose rauchende Flüssigkeit[17]).

Caprinsäureamid $C_9H_{19}CONH_2$. Aus dem Nitril durch 24stündiges Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure. Schmelzp. 108°[18]).

Caprinsäurenitril $C_9H_{19}CN$. Aus Decylamin durch Brom und Alkali. Flüssig. Siedep. 235—237°[18]).

Caprinanilid $C_9H_{19}CONHC_6H_5$. Schmelzp. 61°.

Caprinsäure-p-toluidid $C_9H_{19}CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 80°.

Caprinsäure-α-naphthalid $C_9H_{19}CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 99°[19]).

γ-Bromcaprinsäure $C_{19}H_{19}O_2Br$. Aus der Decylensäure $C_6H_{13}CH : CHCH_2COOH$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure[20]). Schweres Öl.

Dibromcaprinsäure $C_{10}H_{18}O_2Br_2$. Durch Addition von Brom an die Amyldecylensäure. Schmelzp. 135°[21]).

---

[1]) A. u. P. Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 614 [1887]; Jahresber. d. Chemie **1887**, 1837.
[2]) Bagard, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 346 [1908].
[3]) Dons, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 705 [1909].
[4]) Embden u. Marx, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 319 [1908].
[5]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 44 [1894].
[6]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1696 [1882].
[7]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 185 [1899].
[8]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 107 [1894].
[9]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[10]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
[11]) Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 7 [1880].
[12]) Grimm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 270 [1871].
[13]) Haller u. Yousouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 803 [1907].
[14]) Grimm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 268 [1871].
[15]) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 314 [1860].
[16]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 194 [1899].
[17]) Krafft u. Koenig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2385 [1890].
[18]) Ehestädt, Inaug.-Diss. Freiburg 1886, 23.
[19]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
[20]) Schneegans, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 92 [1885].
[21]) Hell u. Schoop, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 194 [1879].

Laurinsäure.

Mol.-Gewicht 200,19.

Zusammensetzung: 71,93% C, 11,98% H, 16,09% O.

$$C_{12}H_{24}O_2 = CH_3(CH_2)_{10}COOH.$$

Vorkommen: Im Holz von Goupia tomentosa[1]). Als Glycerid im Dicabrot von Mango gabonensis Aubry-Lecomte[2]), im Lorbeerfett von Laurus nobilis[3]), in der Cocosbutter[4]) in einer Menge von 60%, der Fettsäuren, in den Pichurimbohnen[5]), im Tangkallakfett von Cylicodaphne sebifera[6]), im Öl von Umbellularia Californica[7]) und Lindera benzoin[8]). Im Walrat[9]). Im Butterfett.

Darstellung: 500 g Cocosöl werden mit 150 g Natriumhydroxyd und 3 l Wasser 1 Stunde gekocht, filtriert und aus dem Filtrat die Fettsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Säuren werden in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers durch Erhitzen mit 1 T. Methylalkohol und $^1/_2$ T. konz. Schwefelsäure verestert. Der Methylester wird im Vakuum fraktioniert und die unter 18 mm bei 148° siedende Fraktion aufs neue verseift. Die freie Laurinsäure wird aus heißem Petroläther umkrystallisiert[10]).

Nachweis: Im Butterfett[11]). Trennung von Ölsäure, Myristinsäure und höheren Fettsäuren[12]).

Physiologische Eigenschaften: Laurinsäure wirkt eiweißsparend und ist mithin als Nährstoff im Voitschen Sinne anzusehen. Einen vollgültigen Ersatz für Nahrungsfett bietet sie indessen nicht[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Laurinsäure krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 43,6° aus Alkohol. Sie ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Siedep. 102—103° bei 0 mm Druck, 176° bei 15 mm[14]). Spez. Gewicht 0,875 bei 43,6° (flüssig)[15]). Mol.-Volumen 228,5. Brechungsindex für Natriumlicht 1,42665 bei 60°[16]). Molekularbrechungsvermögen 96,21[15]). Spezifische Wärme und Molekularwärme[17]). Molekulare Verbrennungswärme 1768,9 Cal.[18]). Molekulare Lösungswärme in verschiedenen Solvenzien[19]). Kryoskopisches Verhalten[20]). Ebullioskopisches Verhalten[21]). Esterifizierungsgeschwindigkeit[22]) Laurinsäure liefert bei der Elektrolyse den Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{46}$, Dokosan[23]). Mit Wasserstoffsuperoxyd bildet sie Methylnonylketon[24]).

Salze:[25]) Aussalzbarkeit der Seifen[26]). Die Alkalisalze werden durch viel Wasser zerlegt[27]). $C_{12}H_{23}O_2Li$. Weiße, glänzende Krystallschuppen. In 100 T. Wasser von 18° lösen

---

1) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 226 [1898].
2) Oudemans, Jahresber. d. Chemie **1860**, 322.
3) Marsson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 330 [1842].
4) Görgey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 295 [1848]. — Caldwell u. Hurtley, Journ. Chem. Soc. **95**, 860 [1909].
5) Sthamer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 393 [1845].
6) Gorkom, Jahresber. d. Chemie **1860**, 323. — Oudemans, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 256. — Sack, Pharmaceutisch Weekblad **40**, 4 [1903].
7) Stillmann u. O'Neill, Amer. Chem. Journ. **28**, 327 [1902].
8) Caspari, Amer. Chem. Journ. **27**, 291 [1902].
9) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 394 [1854].
10) Guérin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1118 [1903].
11) Dons, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. **16**, 705 [1909].
12) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 547 [1903].
13) Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 562 [1903/04].
14) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1324 [1896].
15) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1724 [1882].
16) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 187 [1899].
17) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 89 [1885].
18) Stohmann, Journ f. prakt. Chemie [2] **42**, 374 [1890].
19) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 436.
20) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
21) Mameli, Gazzetta chimica ital. **33**, 1, 464 [1903].
22) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
23) Petersen, Zeitschr f. Elektrochemie **12**, 14 [1906].
24) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 221 [1908].
25) Oudemans, Jahresber. d. Chemie **1863**, 331. — Caspari, Amer. Chem. Journ. **27**, 303 [1902].
26) Cohn, Chem.-Ztg. **31**, 855 [1907].
27) Oudemans, Jahresber. d. Chemie **1863**, 331.

sich 0,1578 T., in 100 T. Alkohol vom spez. Gewicht 0,97 bei 18° 0,4170 T. des Salzes[1]). — $C_{12}H_{23}O_2NH_4 + C_{12}H_{24}O_2$. Löslichkeit in abs. Alkohol von 15° 6 : 100. — $C_{12}H_{23}O_2Na$. Krystallisiert. 100 T. siedenden Alkohols lösen 14,5 T. Salz, 100 T. Alkohol von 15° nur 2,5 T. — $C_{12}H_{23}O_2Na + C_{12}H_{24}O_2$. $C_{12}H_{24}O_2K$. Amorph, bildet mit wenig Wasser eine Gallerte. 100 T. abs. Alkohol lösen beim Siedepunkt 38 T., bei 15° 4,5 T. Salz. — $C_{12}H_{23}O_2K + C_{12}H_{24}O_2$. Krystallinisch. 100 T. Alkohol nehmen beim Siedepunkt 400 T., bei 15° nur 1,5 T. des Salzes auf. — $(C_{12}H_{23}O_2)_2Mg + C_{12}H_{24}O_2$. Feine, weiße Nadeln aus 50proz. Alkohol. Schmelzp. 74—75°. — $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ca + H_2O$. Kurze, feine weiße Nadeln. Schmelzp. 182—183°. — $(C_{12}H_{23}O_2)_2Sr$. Weiße Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{23}O_2)_2Ba$. Feine, weiße Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{23}O_2)_2Zn$. Weiße, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 127° [2]). — $(C_{12}H_{23}O_2)_2Cu$. Hellblaugrünes Pulver. — $(C_{12}H_{23}O_2)_2Pb$. Weiße, schimmernde Nadeln. Nicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. $(C_{12}H_{23}O_2)_2Mn$. Rosarotes Pulver. Schmelzp. 76°. — $(C_{12}H_{24}O_2)_2Co + H_2O$. Hellrote, feine Nadeln. Schmelzp. 52°.

Derivate: Methyllaurat $C_{11}H_{23}CO_2CH_3$. Schmelzp. —5° [3]). Siedep. 141° bei 15 mm Druck[4]).

Äthyllaurat $C_{11}H_{23}CO_2C_2H_5$. Bei —10° erstarrendes Öl[5]). Siedep. 269°, bei 0 mm Druck 79°[6]). Brechungsindex für Licht 1,44030[7]). Spez. Gewicht 0,8671 bei 19°[8]).

l-Amyllaurat ($[\alpha]_D$ = —4,4°) $C_{11}H_{23}CO_2C_5H_{11}$. Siedep. 305—308° bei 729 mm. Spez. Gewicht 0,859 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4368 bei 20°. Spez. Drehung 1,56° bei 20°[9]).

Äthylendilaurat $C_2H_4(OCOC_{11}H_{23})_2$. Durch 10-stündiges Erhitzen von Äthylenchlorid mit bei 140° getrocknetem Kaliumlaurat auf 180°. Siedep. 188° bei 0 mm[6]).

α-Monolaurin

$$CH_2OH$$
$$CHOH$$
$$CH_2OCOC_{11}H_{23}$$

Aus α-Monochlorhydrin und Kaliumlaurat bei 180°. Siedep. 142° bei 0 mm. Schmelzp. 59°. Etwas hygroskopisch[6]).

β-Monolaurin $CH_2OHCH(OCOC_{11}H_{23})CH_2OH$. Aus β-Laurodichlorhydrin durch Umsetzen mit Silbernitrit. Weiße, seideglänzende Nädelchen, die bei 58° erweichen, bei 61° geschmolzen sind. Liefert ein Phenylurethan vom Schmelzp. 74°[10]).

α-Dilaurin

$$CH_2OCOC_{11}H_{23}$$
$$CHOH$$
$$CH_2OCOC_{11}H_{23}$$

Aus α-Dichlorhydrin und Kaliumlaurat. Sphärische Nadelaggregate aus Ligroin, Äther oder Benzol[11]). Schmelzp. 55°.

Dilaurin $C_3H_5(OH)(OCOC_{11}H_{23})_2$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dilaurochlorhydrins. Aus Ligroin Drusen von glänzenden Nadeln. Schmelzp. 56,5°[12]).

Dilaurochlorhydrin $C_3H_5Cl(OC_{11}H_{23})_2$. Durch Einwirkung von Chlorhydrindischwefelsäure auf Laurinsäure. Weiße, sehr weiche Drusen oder Körnchen. Schmelzp. 24°[13]).

[1]) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 558 [1903].
[2]) Holzmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 419 [1898].
[3]) Guérin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1121 [1903].
[4]) Haller u. Yousouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 806 [1907].
[5]) Görgey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 295 [1848].
[6]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4340 [1903].
[7]) Eykman, Recueil destravaux chim. des Pays-Bas **14**, 187 [1895].
[8]) Dellfs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 278 [1854].
[9]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 284 [1896].
[10]) Grün, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1290 [1910].
[11]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1788 [1907].
[12]) Grün u. Theimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1800 [1907].
[13]) Grün u. Theimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1798 [1907].

Trilaurin $C_3H_5(OCOC_{11}H_{23})_3$. Kommt im Lorbeerfett, im Cocosnußöl und in den Pichurimbohnen vor und kann daraus durch Extraktion mit Alkohol dargestellt werden. Synthetisch entsteht es aus Glycerin und Laurinsäure durch Erhitzen im Vakuum[1]. Schmelzpunkt 46,6°. Löslich in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol, wenig in abs. Alkohol. Spez. Gewicht 0,8944 bei 60°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,44039[1]).

Phenyllaurat $C_{11}H_{23}COOC_6H_5$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 24,5°. Siedep. 210° unter 15 mm Druck[2]).

p-Kresyllaurat $C_{11}H_{23}COOC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 28°. Siedep. 219,5° bei 15 mm Druck[2]).

Laurylchlorid $C_{11}H_{23}COCl$. Aus Laurinsäure und Phosphorpentachlorid. Siedep. 142,5° bei 15 mm. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 17°[3]).

Laurinsäureamid $C_{11}H_{23}CONH_2$. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Laurylchlorid[4]). Durch Erhitzen von Äthyllaurat mit 33proz. Ammoniak auf 220° während 5 bis 6 Stunden[5]). Schmelzp. 110°. Siedep. 199—200° bei 12,5 mm[6]). Krystallisiert aus Methylalkohol. Molekulare Verbrennungswärme 1849,7 Cal.[7]). Das Lauramidoxim schmilzt bei 92—92,5°.

Laurinsäureanhydrid $\begin{matrix}C_{11}H_{23}CO\\C_{11}H_{23}CO\end{matrix}\!\!>\!O$. Wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Laurinsäure gewonnen. Schmelzp. 42°[8]).

Lauronitril $C_{11}H_{23}CN$. Man erwärmt Laurinamid mit seinem halben Gewicht Phosphorpentoxyd und destilliert das Produkt im Vakuum ab[9]). Dodecylamin liefert mit Brom und Alkali Lauronitril[10]). Schmelzp. +4°. Siedep. 198° unter 100 mm Druck. Spez. Gewicht 0,8350 bei 4° (flüssig).

Laurinanilid $C_{11}H_{23}CONHC_6H_5$. Schmelzp. 76,5°. Lange, federartige Nadeln[11]).

Laurinsäure-o-toluidid $C_{11}H_{23}CONHC_6H_4CH_3$. Aus Laurinsäure und o-Toluidin bei 170°. Schmelzp. 81—82°.

Laurinsäure-p-toluidid $C_{11}H_{23}CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 82—83°.

Laurin-α-naphthalid $C_{11}H_{23}CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 100°[12]).

Laurinsäurephenylhydrazid $C_{11}H_{23}CONHNHC_6H_5$. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 105°.

Laurinsäurehydrazid[13]) $C_{11}H_{23}CONHNH_2$.

Lauriniminoisobutyläther $C_{11}H_{23}C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9\end{matrix}$. Krystallpulver vom Schmelzp. 65—66°. Leicht löslich in Alkohol[14]).

α-Bromlaurinsäure $CH_3(CH_2)_9CHBrCOOH$. Entsteht durch Bromieren des Laurylchlorids und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser. Schmelzp. 32°[15]).

α-Oxylaurinsäure $CH_3(CH_2)_9CHOHCOOH$. Aus α-Bromlaurinsäure mit heißer, 4proz. Kalilauge. Krystalle aus Chloroform. Schmelzp. 73—74°.

Myristinsäure.

Mol.-Gewicht 228,24.

Zusammensetzung: 73,60% C, 12,27% H, 14,13% O.

$$C_{14}H_{28}O_2 = CH_3(CH_2)_{12}COOH.$$

[1]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 195 [1899].

[2]) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1378 [1884].

[3]) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1378 [1884]. — Guérin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1124 [1903].

[4]) Krafft u. Stauffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1729 [1882]. — Blaise u. Guérin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1208 [1903].

[5]) Ehestädt, Dissertation Freiburg 1886.

[6]) Eitner u. Wetz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2840 [1893].

[7]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].

[8]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1782 [1907].

[9]) Krafft u. Stauffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1729 [1882].

[10]) Lutz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 144 [1886].

[11]) Caspari, Amer. Chem. Journ. **27**, 310 [1902].

[12]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].

[13]) Schaetzlein, Dissertation, Heidelberg 1904.

[14]) Eitner u. Wetz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2844 [1893].

[15]) Guérin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1124 [1903].

Vorkommen: In der Muskatbutter von Myristica moschata[1]), im Otobafett von Myristica otoba[2]), im Cocosfett[3]), sehr reichlich (mehr als 50% der gesamten Säuren) im Dicabrot[4]), im Quittensamenöl[5]) und im Öl der Sporen von Lycopodium clavatum[6]). Frei in der Veilchenwurzel[7]), in der Rinde von Cascara sagrada[8]), in den Wurzelknollen von Cyperus esculentus[9]). In der Butter und wahrscheinlich im Frauenmilchfett[10]), in der Rindergalle[11]), im Wollfett[12]), im Bürzeldrüsenfett der Enten und Gänse[13]), im Dermoidcystenfett[14]), im Walrat[15]), im Dorschleberöl[16]), in der Cochenille[17]).

Bildung: Durch Einwirken schmelzenden Kalihydrats auf Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ bei möglichst hoher Temperatur[18]).

Darstellung: Man verseift Muskatbutter mit alkoholischer Kalilauge, zerlegt das Seifengemisch mit Salzsäure und destilliert die in Freiheit gesetzten Säuren im Vakuum. Durch Fraktionieren im Vakuum und scharfes Auspressen, zuletzt bei erhöhter Temperatur, wird die Myristinsäure rein erhalten[19]).

Bestimmung: In der Butter[20]). Zur Trennung von Laurinsäure eignet sich die fraktionierte Fällung der Lithiumsalze[21]).

Physiologische Eigenschaften: Myristinsäure wirkt eiweißsparend und ist daher ein Nährstoff im Voitschen Sinne, ohne jedoch einen vollen Ersatz für Nahrungsfett zu bieten[22]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen vom Schmelzp. 53,8°[19]). Siedep. 121—122° bei 0 mm[19]), 196,5° bei 15 mm[23]). Unter gewöhnlichem Druck ist die Myristinsäure nicht unzersetzt destillierbar. Spez. Gewicht 0,8622 bei 53,8° (flüssig)[24]). Mol.-Vol. 264[25]). Molekulare Verbrennungswärme 2064,598 Cal.[26]). Spezifische Wärme zwischen 55,6 und 100° 0,5392[27]). Molekularwärme 122,94 Cal.[28]). Molekulare Lösungswärme in Benzol −12 Cal.[29]). Esterifizierungskonstante[30]). Myristinsäure ist leicht löslich in abs. Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,3 liefert sie hauptsächlich Bernsteinsäure und Adipinsäure, daneben etwas Glutarsäure und wenig Oxalsäure, Korksäure und Pimelinsäure[31]). Bei der Elektrolyse entsteht der Kohlenwasserstoff Hexakosan $C_{26}H_{54}$[32]).

[1]) Playfair, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 155 [1841]. — Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2041 [1907].
[2]) Uricoechea, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 396 [1854].
[3]) Görgey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 314 [1848]. — Reijst, Pharmaceutisch Weekblad **43**, 117 [1906].
[4]) Oudemans, Jahresber. d. Chemie **1860**, 322.
[5]) Hermann, Archiv d. Pharmazie **237**, 367 [1899].
[6]) Langer, Archiv d. Pharmazie **227**, 309 [1889].
[7]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2676 [1893].
[8]) Jowett, 52. Jahresvers. d. American Pharmaceutical Association, Sept. 1904.
[9]) Hell u. Twerdomedoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1744 [1889].
[10]) Laves, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 374 [1894].
[11]) Lassar-Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 74 [1893].
[12]) Darmstaedter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 620 [1896]; **31**, 97 [1898].
[13]) Röhmann, Centralbl. f. Physiol. **19**, 305 [1906].
[14]) v. Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 46 [1897].
[15]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 291 [1854].
[16]) Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3570 [1906].
[17]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1982 [1885].
[18]) Marasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 361 [1869].
[19]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1669 [1879].
[20]) Dons, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 705 [1909].
[21]) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 547 [1903].
[22]) Ludwig F. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 562 [1903/04].
[23]) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1324 [1896].
[24]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1719 [1883].
[25]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1724 [1882].
[26]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 418 [1885].
[27]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 85 [1885].
[28]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 88 [1885].
[29]) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 436.
[30]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
[31]) Nördlinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1899 [1886].
[32]) Petersen, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 141 [1906].

Salze: Aussalzbarkeit der Alkalisalze[1]). $C_{14}H_{27}O_2K$. Krystallinisch. — $C_{14}H_{27}O_2Li$. Geeignet zur Trennung der Myristinsäure von Laurinsäure einerseits und Palmitin- und Stearinsäure andererseits. Löslichkeit in Wasser von 18° 0,0233 : 100. Löslichkeit in Alkohol vom spez. Gewicht 0,797 bei 18° 0,195 : 100[2]). — $(C_{14}H_{27}O_2)_2Mg$. $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ba$. Durch Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung der Säure mit heißer konz. wässeriger Bariumacetatlösung in geringem Überschuß[3]). — $(C_{14}H_{27}O_2)_2Ca$. Unlöslich in Aceton. — $(C_{14}H_{27}O_2)_2Pb$. Amorph. — $(C_{14}H_{27}O_2)_2Cu$. $C_{14}H_{27}O_2Hg$.

Derivate: Methylmyristat $C_{13}H_{27}COCH_3$. In der Veilchenwurzel[4]). Aus Methylalkohol Krystalle vom Schmelzp. 18°. Siedep. 168—169° bei 15 mm[5]).

Äthylmyristat $C_{13}H_{27}CO_2C_2H_5$. Siedep. 102° bei 0 mm[6]). Schmelzp. 10,5—11,5°[7]). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Ligroin[8]).

Cetylmyristat $C_{13}H_{27}CO_2C_{16}H_{33}$. Im Walrat[9]).

Äthylenglykoldimyristat $C_2H_4(OCOC_{13}H_{27})_2$. Durch 10stündiges Erhitzen von Äthylenchlorid mit Kaliummyristat. Schmelzp. 64°. Siedep. 208° bei 0 mm Druck[10]).

Monomyristin $C_3H_5(OH)_2(OCOC_{13}H_{27})$. 6stündiges Erhitzen von 2 T. Kaliummyristat mit 0,9 T. Monochlorhydrin auf 180° liefert Monomyristin. Krystalle vom Schmelzp. 68° aus Äther. Siedep. 162° bei 0 mm Druck[11]).

α-Dimyristin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{13}H_{27} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OCOC_{13}H_{27} \end{array}$$

Aus α-α-Dichlorhydrin mit Kaliummyristat. Weiße Krystalldrusen vom Schmelzp. 55° und 61°, nach dem Erstarren 61°[12]).

α-β-Dimyristin

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOCOC_{13}H_{27} \\ | \\ CH_2OCOC_{13}H_{27} \end{array}$$

Aus α-β-Dimyristochlorhydrin über das Nitrit. Reinweiße Krystalle vom Schmelzp. 64,5°[12]).

Dimyristo-α-chlorhydrin

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOCOC_{13}H_{27} \\ | \\ CH_2OCOC_{13}H_{27} \end{array}$$

Aus Monochlorhydrin, Myristinsäure und Schwefelsäure. Weiße Krystalle. Schmelzp. 29°[12]).

β-Aceto-α-dimyristin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{13}H_{27} \\ | \\ CHOCOCH_3 \\ | \\ CH_2OCOC_{13}H_{27} \end{array}$$

Aus α-Dimyristin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Glashelle, glänzende Nadeln aus Äther, die bei 41,5° schmelzen, oder kugelige Krystalle vom Schmelzp. 46°.

[1]) Cohn, Chem.-Ztg. **31**, 855 [1907].
[2]) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 547, 557 [1903].
[3]) Holzmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 419 [1898].
[4]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2676 [1893].
[5]) Haller u. Yousouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 1803 [1907].
[6]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4339 [1903].
[7]) Noerdlinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2623 [1885].
[8]) Lutz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1434 [1886].
[9]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 291 [1854].
[10]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4340 [1903].
[11]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4342 [1903].
[12]) Grün u. Theimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1796—1800 [1907].

α-Myristo-α-β-dilaurin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{11}H_{23} \\ CHOCOC_{11}H_{23} \\ CH_2OCOC_{13}H_{27} \end{array}$$

Aus Dilaurochlorhydrin und Kaliummyristat. Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 41°, nach dem Erstarren 36,5°[1]).

β-Myristo-α-dilaurin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{11}H_{23} \\ CHOCOC_{13}H_{27} \\ CH_2OCOC_{11}H_{23} \end{array}$$

Durch Einwirkung vom Myristylchlorid auf α-Dilaurin. Existiert in einer labilen Form, die aus weißen Tafeln vom Schmelzp. 32° besteht und einer stabilen Form vom Schmelzp. 39,5°.

α-Lauro-α-β-dimyristin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{11}H_{23} \\ CHOCOC_{13}H_{27} \\ CH_2OCOC_{13}H_{27} \end{array}$$

Aus Dimyristochlorhydrin und Kaliumlaurat. Nadeln aus Alkohol, die bei 45°, nach dem Erstarren bei 42,5° schmelzen[1]).

β-Lauro-α-dimyristin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{13}H_{27} \\ CHOCOC_{11}H_{23} \\ CH_2OCOC_{13}H_{27} \end{array}$$

Aus Dimyristin und Laurylchlorid. Mikrokrystallinische weiße Körnchen. Schmelzp. 46,5°[2]).

Trimyristin $C_3H_5(OCOC_{13}H_{27})_3$. Im Fett von Myristica moschata[3]). Synthetisch durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Myristinsäure im Vakuum. Sehr feine, glänzende Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 56,6°[4]).

Myristylchlorid $C_{13}H_{27}COCl$. Durch Erhitzen von Myristinsäure mit Phosphortrichlorid im Wasserbade. Leicht bewegliche Flüssigkeit[5]). Schmelzp. —1°. Siedep. 168° bei 15 mm ohne Zersetzung[6]).

Myristinsäureanhydrid $\begin{matrix} C_{13}H_{27}CO \\ C_{13}H_{27}CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Aus der freien Säure und Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 51,5°[7]).

Myristinsäureamid $C_{13}H_{27}CONH_2$. Beim Eintropfen von Myristylchlorid in gut gekühltes wässeriges Ammoniak. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 105—107°[5]). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwerer in Äther. Andere Bildungsweisen des Myristinamids sind die aus Trimyristin mit alkoholischem Ammoniak bei 100°[8]), durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Äthylester bei 250°[9]) und aus dem Ammonsalz durch Erhitzen im Rohr auf 230°[9]). Das Amidoxim schmilzt bei 97°.

Myristinanilid $C_{13}H_{27}CONHC_6H_5$. Farblose, seidenglänzende Nadeln aus Weingeist. Schmelzp. 84°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform[8]).

Myristinsäure-p-toluidid $C_{13}H_{27}CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 93°[10]).

Myristinsäure-α-naphthalid $C_{13}H_{27}CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 105°[10]).

---

[1]) Grün u. Theimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1799 [1907].
[2]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1787 [1907].
[3]) Playfair, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 152 [1841].
[4]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 197 [1899].
[5]) Blau, Monatshefte f. Chemie **26**, 89 [1905].
[6]) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1379 [1884].
[7]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1784 [1907].
[8]) Masino, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 174 [1880].
[9]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2016 [1885].
[10]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1028 [1908].

α-Brommyristinsäure $CH_3(CH_2)_{11}CHBrCOOH$. Durch Zutropfen von Brom zu einem Gemenge von Myristinsäure und rotem Phosphor[1]). Weiße, fettglänzende Blättchen, die bei 36° schmelzen. Siedep. 202—205° unter 13 mm Druck[2]).

α-Oxymyristinsäure $CH_3(CH_2)_{11}CHOHCOOH$. Durch 24stündiges Kochen der Brommyristinsäure mit überschüssiger Natronlauge. Schmelzp. 51—51,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol[1]).

α-Aminomyristinsäure $CH_3(CH_2)_{11}CHNH_2COOH$. Aus α-Brommyristinsäure durch Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im Rohr auf 100° [1]). Weißes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 253°.

α-Anilidomyristinsäure $CH_3(CH_2)_{11}\underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\underset{|}{C}}HCOOH$. Schmelzp. 143° [1]).

Myristonitril $C_{13}H_{27}CN$. Durch Destillation des Amids mit Phosphorpentoxyd im Vakuum. Schmelzp. 19°. Siedep. 226° unter 100 mm Druck. Spez. Gewicht 0,8281 bei 19° (flüssig)[3]).

Isocetinsäure.

Mol.-Gewicht 242,24.

Zusammensetzung: 74,30% C, 12,48% H, 13,22% O.

$C_{15}H_{30}O_2$.

Vorkommen: Als Glycerid im Öl der Samen von Iatropha Curcas[4]). Wahrscheinlich in Verbindung mit Glycerin und Stearinsäure im Japantran[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 55°. Der Äthylester besitzt den Erstarrungsp. 21°. Das Amid entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester und schmilzt bei 67°. Die Einheitlichkeit der Substanz ist nicht als bewiesen anzusehen.

Lactarsäure.

Mol.-Gewicht 242,24.

Zusammensetzung: 74,30% C, 12,48% H, 13,22% O.

$C_{15}H_{30}O_2$.

Vorkommen: In den Schwämmen Agaricus integer[6]) und Lactarius piperatus[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schneeweiße, büschelförmig gruppierte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 69,5—70°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

Salze: $C_{15}H_{29}O_2Na$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. $C_{15}H_{29}O_2K$. $C_{15}H_{29}O_2K + C_{15}H_{30}O_2$. Schmilzt gegen 110°. Seideglänzende Blättchen. $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$. Das saure Bleisalz krystallisiert aus Alkohol in dünnen Blättchen vom Schmelzp. 114°.

Derivate: Methylester $C_{14}H_{29}CO_2CH_3$. Große Blätter vom Schmelzp. 38°.

Äthylester $C_{14}H_{29}CO_2C_2H_5$. Schmelzp. 35,5° [7]).

Lactaramid $C_{14}H_{29}CONH_2$. Kleine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 108°. Schwer löslich in Äther.

Palmitinsäure.

Mol.-Gewicht 256,26.

Zusammensetzung: 74,92% C, 12,59% H, 12,49% O.

$C_{16}H_{32}O_2 = CH_3(CH_2)_{14}COOH$.

Vorkommen: Die Palmitinsäure ist in tierischen und pflanzlichen Fetten sehr weit verbreitet. Sie findet sich im Fett der Bohnen, Erbsen und Lupinen[8]), im Hefefett[9]), im Palmöl[10]),

[1]) Hell u. Twerdomedoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1745 [1889].
[2]) Krafft u. Beddies, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 486 [1892].
[3]) Krafft u. Stauffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1730 [1882].
[4]) Bonis, Jahresber. d. Chemie **1854**, 462.
[5]) Okada, Chem.-Ztg. **32**, 1199 [1908].
[6]) Thoerner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1636 [1879].
[7]) Chuit, Bulletin de la Soc. chim. [3] **2**, 155 [1889].
[8]) Jakobson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 49, 57, 62 [1889].
[9]) Hinsberg u. Roos, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 191 [1904].
[10]) Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **36**, 44 [1840].

im chinesischen Talg von Stillingia sebifera[1]), im Flachswachs[2]), im Tabaksamenöl[3]), im Traubenkernöl[4]), in der Cocosbutter[5]), im Baumwollsamenöl in einer Menge von etwa 70% der vorhandenen Fettsäuren[6]), im Petersilienöl[7]) und Sellerieöl[8]), als Cerylester im Opiumwachs[9]). Als Alkalisalz im Blut[10]) und im Harn[11]), im Knochenmark[12]). Das Kalksalz wurde in einer Chylusc yste[13]) gefunden. Frei in der Leber nach Vergiftung mit Toluylendiamin[14]). Palmitinsäure findet sich ferner unter den Fettsäuren des japanischen Wachses[15]), des Dorschleberöls[16]) und des menschlichen Fettes[17]). Der Cetylester findet sich im Walrat[18]) als Hauptbestandteil, der Myricylester im Bienenwachs[19]). Palmitinsäure ist endlich im Leichenwachs als Kali- oder Kalksalz enthalten[20]).

Bildung: Bei der Spaltung des Cerebrins[21]). Bei der alkoholischen Gärung[22]). Beim Schmelzen von Cetylalkohol mit Natronkalk bei 270° [23]), beim Schmelzen von Ölsäure oder Elaidinsäure mit Ätzkali[24]).

Darstellung: 3 T. eines möglichst palmitinsäurereichen Fettes, z. B. Myrthenwachs, japanisches Pflanzenwachs oder Baumwollsamenöl, werden mit einer Lösung von 1 T. Kali in 1 T. Wasser verseift, die Fettsäure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt, durch mehrfaches Umschmelzen auf Wasser gereinigt und getrocknet. Das Rohprodukt wird durch wiederholte Vakuumdestillation, Umkrystallisieren aus 75proz. Alkohol und nötigenfalls durch Ausfällung der beigemengten höheren Homologen mit Magnesiumacetat gereinigt[25]).

In der Technik hat in den letzten Jahren zur Darstellung der palmitinsauren Salze die sogenannte enzymatische Fettspaltung Eingang gefunden, bei der der Verseifungsprozeß durch Ricinussamenextrakt bewirkt wird, dem als Aktivator wenig Manganoxydulsulfat zugesetzt ist[26]).

Bestimmung: Die Bestimmung der Palmitinsäure geschieht durch Ausfällen mit Salzsäure, Waschen mit Wasser, Lösen in wenig siedendem Alkohol und Wägen des über Schwefelsäure getrockneten Rückstandes[27]).

Physiologische Eigenschaften: Resorptionsverhältnisse beim Fistelhund[28]). Hämolytische Kraft des Natriumpalmitats[29]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Palmitinsäure krystallisiert aus Alkohol in Schuppen vom Schmelz- und Erstarrungspunkt 62,618° [30]). Sie destilliert, teilweise un-

[1]) Borck, Jahresber. d. Chemie **1850**, 404.
[2]) Hoffmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1050 [1903].
[3]) Ampola u. Scurti, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 315 [1904].
[4]) Ulzer u. Zumpfe, Österr. Chem.-Ztg. **8**, 121 [1905].
[5]) Haller u. Yousouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 803 [1907].
[6]) Meyer, Chem.-Ztg. **31**, 793 [1907].
[7]) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2753 [1908].
[8]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 494 [1897].
[9]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 639 [1870].
[10]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 506 [1883/84].
[11]) Hybinette, Skand. Archiv f. Physiol. **7**, 380 [1897].
[12]) Mohr, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 390 [1890].
[13]) Schumm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 271 [1906].
[14]) Joannovicz u. Pick, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **7**, 185 [1909].
[15]) Sthamer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 339 [1842].
[16]) Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3570 [1907].
[17]) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 545 [1904].
[18]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 291 [1854].
[19]) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 150 [1849].
[20]) Tarugi, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 469 [1904].
[21]) Geoghegan, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 336 [1879].
[22]) Taverne, Chem. Centralbl. **1897**, II, 48.
[23]) Dumas u. Stas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 139 [1840].
[24]) Varrentrapp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 210 [1840].
[25]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 299 [1851]. — Chittenden u. Smith, Amer. Chem. Journ. **6**, 218 [1884/85]. — Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2265 [1888].
[26]) Connstein, Hoyer u. Wartenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4005 [1902].
[27]) Chittenden u. Smith, Amer. Chem. Journ. **6**, 223 [1884/85].
[28]) Levites, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 352 [1907].
[29]) Heßberg, Biochem. Zeitschr. **20**, 349 [1909].
[30]) de Visser, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 185 [1898].

zersetzt, unter gewöhnlichem Druck bei 339—356 [1]). Siedep. 271,5 unter 100 mm Druck [2]), 215° unter 15 mm Druck [3]), 138—139° unter 0 mm Druck [4]). Spez. Gewicht 0,8527 bei 62 (flüssig) [5]). Brechungsindex für Natriumlicht 1,42693 bei 80° [6]). Molekulares Brechungsvermögen 126,48 [7]). Spezifische Wärme in festem und flüssigem Zustand, Schmelzwärme [8]). Molekulare Verbrennungswärme 2398,4 Cal. [9]). Kryoskopisches Verhalten [10]). Esterifizierungskonstante [11]). Löslichkeit in Alkohol 1,13 : 100 bei 0°, 9,32 : 100 bei 19,5° [12]). Molekulare Lösungswärme in Benzol —14,1 Cal. [13]). Bei langem Kochen mit Alkohol geht ein Teil der Palmitinsäure in den Äthylester über [14]). Verhalten gegen Permanganat [15]). Bei der Elektrolyse entsteht der Kohlenwasserstoff Triakontan $C_{30}H_{62}$ [16]).

Salze: Die Alkalisalze der Palmitinsäure sind in Alkohol unzersetzt löslich, durch viel Wasser werden sie teilweise gespalten. $C_{16}H_{31}O_2Li$. Kleine, glänzende Schuppen aus Alkohol. Löslichkeit bei 18° in Wasser 0,011 : 100, in Alkohol 0,0796 : 100 [17]). — $C_{16}H_{31}O_2NH_4 + C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{31}O_2Na$. Gallerte. Wird durch Zusatz von Alkohol krystallinisch. — $C_{16}H_{31}O_2Na + C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Hemmt die Hämolyse durch ölsaures Natrium [18]). — $C_{16}H_{31}O_2K$. $C_{16}H_{31}O_2K + C_{16}H_{32}O_2$. $(C_{16}H_{31}O_2)_2Mg$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 120°. In 100 T. abs. Alkohol von 20° lösen sich 0,4869 T. Salz [19]). — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$. 100 T. abs. Alkohol von 20° lösen 0,0103 T. — $(C_{16}H_{32}O_2)_2Ba$. Durch Fällen einer alkoholischen Palmitinsäurelösung mit einer nicht ganz zureichenden Menge Bariumacetat [20]). Glänzende Krystalle, die nicht unzersetzt schmelzen. In 100 T. abs. Alkohol, der mit 10 Tropfen Essigsäure versetzt ist, lösen sich bei 20° 0,0334 T. Salz, bei Siedehitze 0,1486 T. Salz [19]). — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Pb$. Schmelzp. 112°. Löslich in Alkohol und Äther, in letzterem im Verhältnis 0,0184 : 100. — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$. Mikroskopische Blättchen. — $C_{16}H_{31}O_2Ag$. Amorpher Niederschlag, aus Alkohol kleine glänzende Blättchen.

Derivate: Methylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2CH_3$. Krystalle vom Schmelzp. 28° [21]).

Äthylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_2H_5$. Die Darstellung erfolgt am besten durch Erhitzen einer Lösung der Säure in 3 proz. alkoholischer Salzsäure [20]). Der Äthylester entsteht direkt beim Verseifen von Fetten mit Natriumäthylat [22]). Flache Nadeln vom Schmelzp. 24,2° [23]). Siedep. 184,5—185,5° [20]) unter 10 mm Druck, 122° bei 0 mm Druck [24]).

Isoamylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_5H_{11}$. Wachsartig. Schmelzp. 9° [25]). **Palmitat des l-Amylalkohols** ($[\alpha]_D = -4{,}4°$) $C_{15}H_{31}CO_2C_5H_{11}$. Schmelzp. 12—13°. Spez. Gewicht 0,854 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4487 bei 20°. Spez. Drehung $-1{,}28°$ bei 20° [26]).

Hexylpalmitat $C_{13}H_{31}CO_2C_6H_{13}$. Farblose, dicke Flüssigkeit [27]).

[1]) Carnelley u. Williams, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1360 [1879].
[2]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1670 [1879].
[3]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1721 [1879].
[4]) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1324 [1896].
[5]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1724 [1882].
[6]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 188 [1899].
[7]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 165 [1893].
[8]) Bruner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2106 [1894].
[9]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 107 [1894].
[10]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[11]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
[12]) Hehner u. Mitchell, Amer. Chem. Journ. **19**, 40 [1897].
[13]) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 436.
[14]) Emerson u. Dumas, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 949 [1909].
[15]) Gröger, Monatshefte f. Chemie **8**, 497 [1887].
[16]) Petersen, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 141 [1906].
[17]) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 555 [1903].
[18]) Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **62**, 145 [1910].
[19]) Chittenden u. Smith, Amer. Chem. Journ. **6**, 221 [1884].
[20]) Holtzmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 440 [1898].
[21]) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1853**, 502.
[22]) Kossel u. Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 325 [1891].
[23]) Heintz, Jahresber. d. Chemie **1853**, 447.
[24]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4340 [1903].
[25]) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1853**, 503; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **37**, 855 [1853].
[26]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 285 [1896].
[27]) Zelinsky u. Przewalski, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1855.

Heptylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_7H_{15}$. Dickes Öl, das bei 8—10° erstarrt[1]).

Octylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_8H_{17}$. Schmelzp. 8,5°[2]).

Dodecylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_{12}H_{25}$. Aus Palmitylchlorid und Dodecylalkohol bei 160—180°. Krystallisiert aus Alkohol in großen Blättern vom Schmelzp. 41°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig[3]).

Tetradecylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_{14}H_{29}$. Schmelzp. 48°[4]).

Pentadecylpalmitat $C_{13}H_{31}CO_2C_{15}H_{31}$. Beim Erhitzen von 3 T. palmitinsaurem Silber mit 1 T. Jod und Porzellanscherben. Schmelzp. 57°[5]).

Cetylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_{16}H_{33}$. Das Cetylpalmitat bildet den Hauptbestandteil des Walrats und läßt sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisieren isolieren[6]). Verbrennungswärme 10,153 Cal. pro Gramm[7]).

Octadecylester $C_{13}H_{31}CO_2C_{18}H_{37}$. Schmelzp. 59°[8]).

Cerylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_{27}H_{55}$. Im Opiumwachs. Schmelzp. 79°[9]).

Myricylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_{30}H_{61}$. Bildet den im Alkohol unlöslichen Teil des Bienenwachses. Schmelzp. 72°[10]).

Phenylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_6H_5$. Schmelzp. 45°. Siedep. 249,5° unter 15 mm Druck[11]).

p-Kresylpalmitat $C_{15}H_{31}CO_2C_6H_4CH_3$. Schmelzp. 47°. Siedep. 258° unter 15 mm[11]).

α-Monopalmitin $\begin{matrix}CH_2OCOC_{15}H_{31}\\|\\CHOHCH_2OH\end{matrix}$. Aus palmitinsaurem Natrium und α-Monochlorhydrin. Große, atlasglänzende Tafeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 65°[12]). Ein Monopalmitin unbekannter Konstitution entsteht, wenn Palmitinsäure während 18 Stunden mit wasserfreiem Glycerin auf 180—200° erhitzt wird. Dieses Monopalmitin wird durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol von anderen bei dem Darstellungsprozeß entstandenen Palmitinsäureglyceriden getrennt[13]). Schmelzp. 63°. Löslichkeit in Alkohol 5,306 : 100 bei 22,5°.

β-Monopalmitin $CH_2OHCH(OCOC_{15}H_{31})CH_2OH$. Aus β-Palmitodichlorhydrin und Silbernitrit. Weiße Krystallblättchen. Schmelzp. 74°.

α-Dipalmitin

$$\begin{matrix}CH_2OCOC_{15}H_{31}\\|\\CHOH\\|\\CH_2OCOC_{15}H_{31}\end{matrix}$$

Büschelig vereinigte Nadeln. Schmelzp. 69°[12]).

β-Dipalmitin

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOCOC_{15}H_{31}\\|\\CH_2OCOC_{15}H_{31}\end{matrix}$$

Glänzende Blättchen aus Ligroin. Schmelzp. 67°[12]). Ein Dipalmitin vom Schmelzp. 61° entsteht, wenn Glycerin und Palmitinsäure 114 Stunden auf 100° erhitzt werden[14]). Lange Nadeln aus Alkohol. Löslichkeit in 100 T. abs. Alkohols von 20° 0,2097.

Tripalmitin $C_3H_5(OCOC_{15}H_{31})_3$. Kommt in allen palmitinsäurehaltigen Fetten vor. Zur Darstellung wird ein palmitinsäurereiches Fett, z. B. Palmöl, von flüssigen Anteilen befreit und der Rückstand zur Beseitigung von Palmitinsäure und Ölsäure 6—7 mal mit Alkohol ausgekocht. Den jetzt noch verbleibenden Rückstand krystallisiert man wiederholt aus Äther um. Synthetisch entsteht das Tripalmitin beim Erhitzen von Monopalmitin mit 8—10 T.

[1]) Przewalski, Chem. Centralbl. **1909**, II, 794.
[2]) Hanhart, Jahresber. d. Chemie **1858**, 301.
[3]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3019 [1883].
[4]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3021 [1883].
[5]) Simonini, Monatshefte f. Chemie **14**, 85 [1893].
[6]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 297 [1851].
[7]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 305 [1885].
[8]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3022 [1883].
[9]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 639 [1870].
[10]) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 159 [1849].
[11]) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1379 [1884].
[12]) Guth, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **26**, 88 [1903].
[13]) Chittenden u. Smith, Amer. Chem. Journ. **6**, 225 [1884/85].
[14]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **41**, 240 [1854].

Palmitinsäure auf 250° während 8 Stunden[1]) oder aus Tribromhydrin und Natriumpalmitat[2]). Schmelzp. 65,1°[3]). Löslichkeit in Alkohol von 20° 0,0043 : 100. Leicht löslich in Äther. Spez. Gewicht 0,8657 bei 80°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,43807 bei 80°[3]).

Gemischte Glyceride der Palmitinsäure siehe bei den entsprechenden Derivaten der Stearinsäure.

Mannitandipalmitat $C_6H_{10}O_3(OCOC_{15}H_{31})_2$. Entsteht bei 20-stündigem Erhitzen von Mannit mit Palmitinsäure auf 120°. Neutrale feste Substanz, löslich in Äther[4]).

Palmitylchlorid $C_{15}H_{31}COCl$. Schmelzp. 12°. Siedep. 192,5° bei 15 mm unter partieller Zersetzung[5]).

Palmitinsäureanhydrid $\begin{matrix}C_{15}H_{31}CO\\C_{15}H_{31}CO\end{matrix}O$. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Palmitinsäure bei 150°. Schmelzp. 55—60°[6]).

Palmitinsäureamid $C_{15}H_{31}CONH_2$. Schmelzp. 106—107°[7]). Siedep. 235—236° unter 12 mm, teilweise zersetzt[8]). Siedep. 152—153° bei 0 mm Druck[9]). Molekulare Verbrennungswärme 2472,9 Cal.[10]). Addiert 1 Mol. Chloral.

Palmitinanilid $C_{15}H_{31}CONHC_6H_5$. Lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 90,5° aus Alkohol. Siedep. 282—284° unter 17 mm Druck[11]). Kryoskopisches Verhalten[12]). Molekulare Verbrennungswärme 3204,9 Cal.[13]). Azofarbstoffe aus Palmitinanilid[14]).

Palmitinsäure-p-toluidid $C_{15}H_{31}CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 96°[15]).

Palmitinsäure-α-naphthalid $C_{15}H_{31}CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 100°[15]).

Palmitinsäurehydrazid $C_{15}H_{31}CONHNH_2$. 20 g Hydrazinhydrat werden nach allmählichem Zusatz von 70 g Palmitinsäureäthylester 16 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Schmelzp. 111°[16]).

Palmitylazid $C_{15}H_{31}CON_3$. Aus dem Chlorhydrat des Hydrazids durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure. Schmelzp. 49°.

Palmitinsäurenitril $C_{15}H_{31}CN$. Aus dem Amid durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd[7]). Große, sechsseitige Tafeln mit diagonaler Furchung. Schmelzp. 31°. Siedep. 108° unter 0 mm Druck, 193° unter 13 mm[9]). Spez. Gewicht 0,8224 bei 31°.

Palmitamidoxim $C_{15}H_{31}C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$. Schmelzp. 101,5—102°[17]). Verbindet sich mit schwefliger Säure.

Palmitinhydroxamsäure $C_{15}H_{31}C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$. Entsteht bei der Verseifung der Fette mit Hydroxylamin. Schmelzp. 99°[18]).

α-Brompalmitinsäure $CH_3(CH_2)_{13}CHBrCOOH$. Durch Bromieren von Palmitinsäure in Gegenwart von rotem Phosphor[19]). Glänzende Krystallschuppen aus Ligroin. Schmelzp. 51,5—52°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff.

α-Oxypalmitinsäure $CH_3(CH_2)_{13}CHOHCOOH$. Aus α-Brompalmitinsäure mit alkoholischem Kali. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Kleine, schuppige, glänzende Krystalle aus Äther. Schmelzp. 82—83°[20]).

[1]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **41**, 240 [1854].
[2]) Guth, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **26**, 89 [1903].
[3]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 198 [1899].
[4]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 323 [1856].
[5]) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1319 [1884]. — Villier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1932 [1876].
[6]) Albitzky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1070.
[7]) Krafft u. Staufer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1730 [1882].
[8]) Eitner u. Wetz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2840 [1893].
[9]) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1324 [1896].
[10]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[11]) Hell u. Jordanow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 953 [1891].
[12]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 454 [1897].
[13]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].
[14]) Sulzberger, D. R. P. 188 909 [1907] u. 193 451 [1908].
[15]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
[16]) Dellschaft, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 422, 430 [1901].
[17]) Eitner u. Wetz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2845 [1893].
[18]) Morelli, Chem. Centralbl. **1908**, 2019.
[19]) Hell u. Jordanow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 938—940 [1891].
[20]) Hell u. Jordanow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 939 [1891].

α-Aminopalmitinsäure $CH_3(CH_2)_{13}CHNH_2COOH$. Aus α-Brompalmitinsäure und alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr. Weißes, krystallinisches Pulver. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in kaltem, sowie in Alkohol, Benzol, Ligroin[1]).

Heptadecylsäure, Margarinsäure, Daturinsäure.

Mol.-Gewicht 270,25.

Zusammensetzung: 75,6% C, 12,6% H, 11,8% O.

Vorkommen: Eine gesättigte Fettsäure mit 17 Kohlenstoffatomen glaubte Ebert[2]) aus Leichenwachs isoliert zu haben. Später wurden Säuren der gleichen Zusammensetzung aufgefunden unter den festen Säuren des Öles von Datura Strammonium[3]) und des Palmfettes[4]), im Olivenöl[5]) und im Schweinefett[6]). D. Holde wies indessen nach, daß sich mittels durchgreifender Fraktionierung nach der Magnesiumacetatmethode aus der Palmöl-, Datura-, Olivenöl und Schweineschmalzheptadecylsäure Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl abtrennen lassen, so daß einstweilen als einzige bekannte gesättigte Fettsäure mit 17 Kohlenstoffatomen die weiter unten erwähnte synthetisch dargestellte Heptadecylsäure anzusehen ist[7]).

Bildung: Heptadecylsäure entsteht beim Kochen von Cetylcyanid mit alkoholischer Kalilauge[8]). Bei der Oxydation des Heptadecylmethylketons mit Chromsäuregemisch[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die synthetische Normal-Heptadecylsäure schmilzt bei 59,9° und siedet unter 100 mm Druck bei 227°. Die Schmelzpunkte der natürlichen Margarinsäuren liegen zwischen 53 und 57°.

Salze: $(C_{17}H_{33}O_2)_2Ba$. $C_{17}H_{33}O_2Ag$.

Stearinsäure.

Mol.-Gewicht 284,29.

Zusammensetzung: 75,98% C, 12,77% H, 11,25% O.

$$C_{18}H_{36}O_2 = CH_3(CH_2)_{16}COOH.$$

Vorkommen: In Verbindung mit Glycerin in den meisten, besonders festen Fetten. Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes liegt, um so reicher pflegt es an Stearinsäure zu sein. Im Flachswachs[10]), im Tabaksamenöl[11]), im Traubenkernöl[12]), im Leinöl[13]). Als Alkalisalz im Blutserum und Chylus[14]), sowie im Harn[15]). Frei im Auswurf bei Lungengangrän und in käsiger Tuberkelmasse. Als Kalksalz im Leichenwachs und in den Faeces.

Bildung: Durch Oxydation des Cerebrins mit Salpetersäure[16]). Durch elektrolytische Reduktion von Ölsäure[17]), sowie bei der Reduktion der Öl- und Elaidinsäure mit Jodwasserstoffsäure mit rotem Phosphor bei 200—210°[18]). Bei der Zersetzung des Eiters. In der Leber nach Vergiftung mit Toluylendiamin[19]).

Darstellung: Man verseift Hammeltalg[20]) oder Sheabutter mit Ätzkali, zerlegt die Alkaliseifen mit Salzsäure und krystallisiert die Säuren wiederholt aus Alkohol um. Technisch wird

[1]) Hell u. Jordanow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 939 [1891].
[2]) Ebert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 775 [1875].
[3]) Gerrard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **27**, 549 [1892].
[4]) Noerdlinger, Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 110.
[5]) Holde u. Stange, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2402 [1901].
[6]) Kreis u. Hafner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2770 [1903].
[7]) Holde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1246 [1905].
[8]) Becker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 209 [1857].
[9]) Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1672 [1879].
[10]) Hoffmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1050 [1903].
[11]) Ampola u. Scurti, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 315 [1904].
[12]) Ulzer u. Zumpfe, Österr. Chem.-Ztg. **8**, 121 [1905].
[13]) Haller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 259 [1908].
[14]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 504 [1883/84].
[15]) Hybinette, Skand. Archiv f. Physiol. **7**, 380 [1897].
[16]) Kossel u. Freytag, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 449 [1893].
[17]) Petersen, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 549 [1905].
[18]) Goldschmidt, Jahresber. d. Chemie **1876**, 579.
[19]) Joannovicz u. Pick, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **7**, 185 [1909].
[20]) Pebal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 138 [1854].

die Stearinsäure zum Teil durch Reduktion von Ölsäure nach dem Kontaktverfahren hergestellt[1]).

Nachweis und Bestimmung: Zum Nachweis der Stearinsäure wird das zu untersuchende Fettsäuregemisch mit einer bei 0° gesättigten methylalkoholischen Stearinsäurelösung ausgelaugt. Man verwendet für je 0,5—1 g des festen Fettsäuregemisches 100 ccm dieser Lösung, wäscht mit derselben Lösung nach, saugt bei 0° ab und wägt den bei 100° getrockneten Rückstand. Nach Kreis und Hafner[2]) bedarf die Methode der Vervollkommnung. Zur Trennung der Stearinsäure von Palmitinsäure ist die fraktionierte Fällung der amylalkoholischen Lösung des Gemisches mit Äthylalkohol vorgeschlagen worden[3]). Schmelzpunkte von Stearin-Palmitinsäuregemischen[4]).

Erstarrungspunkte von Stearin-Palmitinsäuregemischen[5]).

Prozentgehalt der Mischung an Stearinsäure	Erstarrungspunkt ° C	Prozentgehalt der Mischung an Stearinsäure	Erstarrungspunkt ° C
100	69,32	43	56,31
90	67,02	42	56,25
80	64,51	41	56,19
70	61,73	40	56,11
60	58,76	39	56,00
55	57,20	38	55,88
54	56,85	37	55,75
53	56,63	36	55,62
52	56,50	34	55,38
51	56,44	32	55,12
50	56,42	30	54,85
49	56,41	29	54,92
48	56,40	25	55,46
47	56,40	20	56,53
46	56,39	15	57,80
45	56,38	10	59,31
44	56,36	0	62,618

Physiologische Eigenschaften: Freie Stearinsäure wird wesentlich schlechter resorbiert als das Natriumsalz (ungefähr im Verhältnis 1 : 2,5)[6]). Stearinsaurer Kalk wird im Dünndarm nicht resorbiert[7]). Hämolytische Wirkung des Kalisalzes[8]). Stearinsäure bildet unter dem Einfluß des Pankreasferments leicht Ester mit ein- und mehrwertigen Alkoholen[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stearinsäure krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 69,32°[10]). Sie destilliert unter gewöhnlichem Druck, nur teilweise unzersetzt, bei 359—383°[11]). Siedep. 158—160° unter 0,25 mm Druck, 154,5—155,5° unter 0 mm Druck[12]). Spez. Gewicht 0,8454 bei 69,2° (flüssig)[13]), 0,8428 bei 79,6°. Brechungsindex für Natriumlicht bei 80° 1,43003[14]). Molekulare Verbrennungswärme 2711,8 Cal.[15]).

[1]) Leprince u. Siveke, D. R. P. 141 029 [1903]. — Schwoerer, D. R. P. 199 909 [1908]. — Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 90 [1909].

[2]) Kreis u. Hafner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 22 [1903]. — Emerson, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1750 [1908].

[3]) Charitschkoff, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1738.

[4]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 295 [1854].

[5]) De Visser, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 186, 347 [1898].

[6]) Levites, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 355 [1907].

[7]) Knauer, Archiv f. d. ges. Physiol. **104**, 189—208 [1904].

[8]) Heßberg, Biochem. Zeitschr. **20**, 349 [1909].

[9]) Pottevin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 379 [1904].

[10]) De Visser, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 184 [1898].

[11]) Carnelly u. Williams, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1360 [1879].

[12]) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1324 [1896].

[13]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1742 [1882].

[14]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 188 [1899]. — Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 165 [1893].

[15]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 107 [1894].

Molekulare Schmelzwärme[1]). Löslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff[2]). Kryoskopisches Verhalten[3]). Esterifizierungskonstante[4]). Löslichkeit bei 0° in Alkohol 0,1 : 100, in Benzin 0,4 : 100[5]). Volumänderung beim Schmelzen[6]). Einfluß des Drucks auf den Schmelzpunkt[7]). Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom läßt sich die Hauptmenge der Stearinsäure unzersetzt destillieren, daneben entsteht Stearon $C_{17}H_{35}COC_{17}H_{35}$, Essigsäure, Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, Kohlensäure und andere Produkte[8]). Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung verestert sich die Stearinsäure teilweise[9]). Bei der Elektrolyse entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{34}H_{70}$[10]). Bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht vorwiegend Glutarsäure. Alkalische Permanganatlösung erzeugt bei längerer Einwirkung auf Stearinsäure Essigsäure, Buttersäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure, Korksäure, Brenzweinsäure und andere Substanzen[11]).

Salze:[12]) Die Alkalisalze der Stearinsäure sind harte Seifen, die durch viel Wasser in Alkali und schwer lösliche saure Salze gespalten werden. Heißer Alkohol löst sie unzersetzt. $C_{18}H_{35}O_2Li$. Kleine, weiße Krystallschuppen aus Alkohol, wird durch Neutralisieren einer heißen alkoholischen Stearinsäurelösung mit Lithiumcarbonat gewonnen[13]). Löslichkeit bei 18° in Wasser 0,01 : 100, in Alkohol vom spez. Gewicht 0,797 0,041 : 100. — $C_{18}H_{35}O_2Na$. $C_{18}H_{35}O_2Na + C_{18}H_{36}O_2$. Unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{35}O_2K$. Nadeln aus Alkohol. — $C_{18}H_{35}O_2K + C_{18}H_{36}O_2$. Blättchen. — $(C_{18}H_{35}O_2)_2Mg$. Mikroskopische Blättchen aus Alkohol. — $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ca$. $(C_{18}H_{35}O_2)_2Sr$. $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$. Durch Zusatz eines geringen Überschusses von alkoholischer Stearinsäurelösung zu einer Bariumacetatlösung[14]). — $(C_{18}H_{35}O_2)_2Pb$. Löslichkeit in Äther 0,0148 : 100. — $(C_{18}H_{35}O_2)_4Pb$. Durch Erhitzen von Bleitetraacetat mit Stearinsäure im Vakuum auf dem Wasserbade[15]). Weiße, krystallinische Masse vom Schmelzp. 102—103°.

Derivate: Methylstearat $C_{17}H_{35}CO_2CH_3$. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Alkalistearat[16]). Krystalle aus Äther. Schmelzp. 38°. Siedep. 214—215° unter 15 mm Druck[17]).

Äthylstearat $C_{17}H_{35}CO_2C_2H_5$. Durch Erhitzen von Stearinsäure mit 3proz. alkoholischer Salzsäure. Beim Verseifen von Fetten mit Natriumäthylat[18]). Nadeln vom Schmelzp. 33,5°. Siedep. 199—201° unter 10 mm Druck[19]), 139° unter 0 mm Druck[20]). Bleibt beim Erhitzen unter Druck bis gegen 300° unverändert und liefert dann Äthylen und Stearinsäure[21]).

Isoamylstearat $C_{17}H_{35}CO_2C_5H_{11}$. Aus heißem Alkohol mikroskopische weiße Tafeln. Schmelzp. 21°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther[22]).

Stearat des l-Amylalkohols $([\alpha]_D = -4{,}4°$ $C_{17}H_{35}CO_2C_5H_{11}$. Schmelzp. 20—21°. Spez. Gewicht 0,855 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4451 bei 20°. Spez. Drehung +1,27° bei 20°[23]).

[1]) Bruner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2106 [1894].
[2]) Vogel, Jahresber. d. Chemie **1866**, 892.
[3]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[4]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **93**, 210 [1908].
[5]) Charitschkoff, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 106 [1905].
[6]) Heß, Berichte d. Deutsch. physikal. Gesellschaft **3**, 403 [1906].
[7]) Hulett, Zeitschr. f. physikal. Chemie **28**, 664 [1899].
[8]) Heintz, Jahresber. d. Chemie **1855**, 514.
[9]) Emerson u. Dumas, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 949 [1909].
[10]) Petersen, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 141 [1906].
[11]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 183—187 [1896].
[12]) Chevreul, Recherches sur les Corps gras d'origine animale, Paris 1823, 32. — Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 299 [1852]. — Redtenbacher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 49 [1840].
[13]) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 552 [1903].
[14]) Holzmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 424 [1898].
[15]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1664 [1903].
[16]) Werner u. Seybold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3658 [1904].
[17]) Haller u. Youssouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 803 [1907].
[18]) Kossel u. Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 325 [1891].
[19]) Holzmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 440 [1898].
[20]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4340 [1903].
[21]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1054 [1908].
[22]) Pottevin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 379 [1904].
[23]) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 286 [1896].

Octylstearat $C_{17}H_{35}CO_2C_8H_{17}$. Schmelzp. —4,5° [1]).

Cetylstearat $C_{17}H_{35}CO_2C_{16}H_{33}$. Große Blätter von walratähnlichem Aussehen. Schmelzpunkt 55—60° [2]).

Äthylenglykoldistearat $\begin{matrix}CH_2OCOC_{17}H_{35}\\|\\CH_2OCOC_{17}H_{35}\end{matrix}$. Blättchen vom Schmelzp. 76° [3]). Siedep. 261° unter 0 mm Druck [4]).

α-Monostearin $\begin{matrix}CH_2OCOC_{17}H_{35}\\|\\CHOHCH_2OH\end{matrix}$. Aus α-Monochlorhydrin und feinpulverigem Natriumstearat durch 4stündiges Erhitzen auf 110°, Ausziehen mit Äther und Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Schmelzp. 73°. Neutral, geruch- und geschmacklos. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther und Ligroin [5]).

Ein **Monostearin** von anderen Eigenschaften, das möglicherweise ein Gemisch der Isomeren ist, bildet sich beim Erhitzen von Stearinsäure mit Glycerin auf 200°. Sehr wenig löslich in kaltem Äther, sehr leicht in heißem Alkohol. Sehr kleine Nadeln vom Schmelzp. 61°, im Vakuum unzersetzt flüchtig [6]).

α-Distearin

$$\begin{matrix}CH_2OCOC_{17}H_{35}\\|\\CHOH\\|\\CH_2OCOC_{17}H_{35}\end{matrix}$$

Beim Erhitzen von α-Dichlorhydrin mit Natriumstearat auf 140—150° während 6 Stunden. Rhombische Blättchen vom Schmelzp. 72,5° [7]).

β-Distearin $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOCOC_{17}H_{35}CH_2OCOC_{17}H_{35}\end{matrix}$. Aus β-Dibromhydrin und Kaliumstearat. Prismatische Tafeln vom Schmelzp. 74,5° [7]). Durch Erhitzen des Monostearins aus Glycerin mit Stearinsäure auf 150—200° wurde ein Distearin erhalten, das bei 76,5° schmolz. Der Körper bildete eine Additionsverbindung mit Ammoniak, die aus Äther in feinen prismatischen Kryställchen herauskam [8]).

Tristearin $C_3H_5COCOC_{17}H_{35}$. Aus Tribromhydrin und Natriumstearat [9]). Aus Distearin und Stearinsäure bei 200—220° [9]). Aus Glycerin und Stearinsäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck [10]). Prismatische Säulchen aus Äther. Schmelzp. 71,6°. Nach dem Wiedererstarren 55° und 71,6°. Spez. Gewicht 0,8621 bei 80°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,43987 bei 80° [10]). Elektrische Leitfähigkeit [11]). Destilliert unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

Gemischte Glyceride der Stearinsäure: α-Stearo-α-β-dilaurin

$$\begin{matrix}CH_2OCOC_{17}H_{35}\\|\\CHOCOC_{11}H_{23}\\|\\CH_2OCOC_{11}H_{23}\end{matrix}$$

Schmelzp. 46°, nach dem Erstarren 44°.

β-Stearodilaurin

$$\begin{matrix}CH_2OCOC_{11}H_{23}\\|\\CHOCOC_{17}H_{35}\\|\\CH_2OCOC_{11}H_{23}\end{matrix}$$

Weiße Kryställchen. Schmelzp. 37,5° [12]).

[1]) Hanhart, Jahresber. d. Chemie **1858**, 301.
[2]) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 360 [1859].
[3]) Wurtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **55**, 436 [1859].
[4]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4339 [1903].
[5]) Guth, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **26**, 84 [1903].
[6]) Hundeshagen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 225 [1883].
[7]) Guth, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **26**, 86 [1903]. — Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1780 [1907].
[8]) Hundeshagen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 227 [1883].
[9]) Guth, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **26**, 87 [1903].
[10]) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 200 [1899].
[11]) Bartholi, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 168 [1894].
[12]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1791 [1907].

α-Stearodipalmitin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2OCOC_{15}H_{31} \end{array}$$

Langgestreckte, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 60° [1]).

β-Stearodipalmitin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OCOC_{15}H_{31} \end{array}$$

Aus α-Dipalmitin und Stearinsäure. Blättchen vom Schmelzp. 60°.

Dipalmitostearin $C_3H_5(OCOC_{15}H_{31})_2(OCOC_{17}H_{35})$. In einer Menge von 4—5% im Hammeltalg [2]). Im Enten- und Gänsefett [3]).

β-Aceto-α-distearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOCH_3 \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Bei 4stündigem Kochen von α-Distearin mit Essigsäureanhydrid. Weiße Kryställchen. In Äther und Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmelzp. 56,5° [4]).

β-Lauro-α-distearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{11}H_{23} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Aus Distearin und Laurinsäureanhydrid durch 8stündiges Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 150°. Krystallisiert aus Äther in zwei verschiedenen Modifikationen vom Schmelzp. 68,5° und 53,5° [5]).

α-Lauro-α-β-distearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{11}H_{23} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Aus Distearochlorhydrin und laurinsaurem Kali. Lockere Kryställchen aus Alkohol, dichte Körner aus Äther. Schmelzp. 49°, nach dem Erstarren 47° [6]).

α-Myristo-α-β-distearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{13}H_{27} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Aus Distearo-α-chlorhydrin und Kaliummyristat. Dichte Knollen aus Äther. Kurze Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 52° und 62°, nach dem Erstarren 59° [6]).

β-Myristo-α-distearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{13}H_{27} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Aus α-Distearin und Myristinsäureanhydrid. Der Körper wird durch Krystallisation aus Äther in 2 Isomere zerlegt, die bei 57° und 58,5° schmelzen [7]).

[1]) Guth, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **26**, 98 [1903].
[2]) Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 391 [1909].
[3]) Klimont u. Meisels, Monatshefte f. Chemie **30**, 341 [1909].
[4]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1781 [1907].
[5]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1783 [1907].
[6]) Grün u. Theimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1796 [1907].
[7]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1785 [1907].

α-Palmitodistearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Entsteht synthetisch aus β-Distearin und Palmitinsäure. Schmelzp. 63,2°, nach dem Erstarren 52° [1]). Aus Rinds- und Hammelfett wurde ein Glycerid isoliert, das aus Äther oder Ligroin in kleinen glänzenden Schüppchen krystallisierte, die aus mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln bestanden. Schmelzp. nach dem Erstarren 52° und 63°, in krystallisiertem Zustand 63,5°. Dasselbe dürfte mit α-Palmitodistearin identisch sein.

(β?)-Palmitodistearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Im Schweinefett findet sich ein Palmitodistearin, das in reinem Zustand aus Äther oder Ligroin in großen Blättchen krystallisiert, die unter dem Mikroskop als gut ausgebildete, längliche Tafeln mit schief abgeschnittenen Enden erscheinen. Schmelzp. 66,2°, nach dem Erstarren 51,8° und 66°. Die Verbindung ist wahrscheinlich β-Palmitodistearin [2]).

β-Benzodistearin

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Aus Benzodichlorhydrin und stearinsaurem Natrium. Krystalle aus Äther. Schmelzp. 64° [3]).

Distearochlorhydrin $C_3H_5(Cl)(OCOC_{17}H_{35})_2$. Aus α-Chlorhydrin, konz. Schwefelsäure und Stearinsäure. Die Verbindung krystallisiert aus Äther in weißen, weichen Körnchen, aus Alkohol in Drusen. Sie ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Ligroin und Alkohol [4]).

Erythritmonostearat $C_4H_7O_3(OCOC_{17}H_{35})$. Wachsartig. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

Quercitdistearat $C_6H_{10}O_3(OCOC_{17}H_{35})_2$. Entsteht aus Quercit und Stearinsäure bei 200°. Wachsartig; löslich in Äther, nicht in Wasser [5]).

Pinitdistearat $C_6H_{10}O_3(OCOC_{17}H_{35})_2$. Aus Pinit und Stearinsäure bei 220—250°. Fest. Bei weiterem Erhitzen mit Stearinsäure auf 220° geht es in ein Tetrastearat über.

Mannitantetrastearat $C_6H_8O(OCOC_{17}H_{35})_4$. Wachsartige Masse, die aus mikroskopischen Krystallen besteht.

Dulcitandistearat $C_6H_{10}O_3(OCOC_{17}H_{35})_2$. Krystallinisch.

Dulcitantetrastearat $C_6H_{10}O(OCOC_{17}H_{35})_4$.

Stearylchlorid $C_{17}H_{35}COCl$. Krystalle vom Schmelzp. 23°. Siedep. 215° unter 15 mm, unter geringer Zersetzung [6]).

Stearinsäureanhydrid $\begin{matrix} C_{17}H_{35}CO \\ C_{17}H_{35}CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf in Benzol suspendiertes Natriumstearat [7]). Aus Stearinsäure und Essigsäureanhydrid durch 6stündiges Erhitzen im Rohr auf 150° [8]). Schmelzp. 71—77°.

Stearinsäureamid $C_{17}H_{35}CONH_2$. Aus Äthylstearat und Ammoniak bei 180° [9]). Durch Eintropfen des geschmolzenen Chlorids in wässeriges Ammoniak [10]). Beim Erhitzen von Ammoniumstearat auf 230° [9]). Beim Erhitzen von Cetylmalonaminsäure auf 130—150° [11]).

---

[1]) Kreis u. Hafner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1123 [1903].
[2]) Kreis u. Hafner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1127 [1903].
[3]) Guth, Zeitschr. f. Biol. (N. F.) **26**, 78 [1903].
[4]) Grün u. Theimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1794 [1907].
[5]) Berthelot, Chimie organique synthétique **2**, 219, 224 [1860].
[6]) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1380 [1884].
[7]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 17 [1897].
[8]) Albitzky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1070.
[9]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 984 [1882].
[10]) Aschann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2340 [1898].
[11]) Hell u. Sadomsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2781 [1891].

Schmelzp. 108,5—109° [1]). Siedep. 168—169° unter 0 mm [2]). Findet technische Verwendung zum Leimen von Papier [3]).

Stearinsäureanilid $C_{17}H_{35}CONHC_6H_5$. Zur Darstellung destilliert man Stearinsäure mit überschüssigem Anilin bei 230° [4]). Sehr feine Nadeln vom Schmelzp. 93,6° aus Alkohol. Kryoskopisches Verhalten [5]).

Stearinsäure-p-toluidid $C_{17}H_{35}CONHC_6H_4CH_3$. Schmelzp. 98° [6]).

Stearinsäure-α-naphthalid $C_{17}H_{35}CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 110° [6]).

Stearonitril $C_{17}H_{35}CN$. Aus Stearamid und Phosphorpentoxyd [1]). Schmelzp. 41°. Siedep. 128° bei 0 mm. Spez. Gewicht 0,8178 bei 41° (flüssig) [2]).

Stearinhydroxamsäure $C_{17}H_{35}C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$. Entsteht bei der Verseifung stearinsäurehaltiger Fette mit Hydroxylamin [7]). Aus Alkohol Krystalle vom Schmelzp. 104°.

Monochlorstearinsäure $C_{18}H_{35}O_2Cl$. Man sättigt eine Lösung von Ölsäure oder Elaidinsäure in 4 T. Eisessig mit trockner Salzsäure und erhitzt während 7 Stunden auf 150° [8]). Feine Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzp. 38—41°. Beim Abkühlen der Schmelze geht die Säure in eine andere Modifikation vom Schmelzp. 22° über, die sich nur langsam in die erste zurückverwandelt.

Dichlorstearinsäure $C_{18}H_{34}O_2Cl_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine trockne Chloroformlösung von Öl- oder Elaidinsäure [9]). Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 32°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Bromstearinsäure $CH_3(CH_2)_{14}CHBrCOOH$. Entsteht beim Bromieren von Stearinsäure bei 130—140° [10]). Glänzende Nadeln aus Ligroin oder 4seitige Tafeln. Schmelzp. 60° [11]).

Dibromstearinsäure. 1. **Ölsäuredibromid** $C_{18}H_{34}O_2Br_2$. Schweres gelbes Öl, das mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff abspaltet [12]). 2. **Dibromelaidinsäure** $C_{18}H_{34}O_2Br_2$. Schmelzp. 27° [12]). Bei Einwirkung von alkoholischem Kali bei höherer Temperatur wird Stearolsäure gebildet. 3. **Dibromisoölsäure** $C_{18}H_{34}O_2Br_2$. Schweres Öl. Beim Erhitzen mit Silberoxyd entsteht eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 77—78° [13]).

„α" (wahrscheinlich 11-)-Jodstearinsäure $C_{18}H_{35}O_2J$. Durch Addition von Jodwasserstoff an Isoölsäure. Dickes Öl, liefert mit Silberoxyd 11-Oxystearinsäure, mit Zink und Salzsäure Stearinsäure, mit alkoholischem Kali Isoölsäure [14]).

„β" (wahrscheinlich 10-)-Jodstearinsäure $C_{18}H_{35}O_2J$. Aus β-Oxystearinsäure mit Phosphortrijodid und Wasser. Zähes Öl. Durch Zink und alkoholische Salzsäure wird die β-Jodstearinsäure zu Stearinsäure reduziert. Mit feuchtem Silberoxyd liefert sie die Oxysäure zurück, von alkoholischem Kali wird sie unter Bildung von Ölsäure, Paraölsäure und Jodwasserstoff gespalten [14]).

α-Cyanstearinsäure $CH_3(CH_2)_{15}\underset{CN}{CH}COOH$. Zur Darstellung kocht man 50 g α-Bromstearinsäureester mit 14 g Cyankali in verdünnter alkoholischer Lösung 5—6 Tage lang. Perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 83,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; unlöslich in Ligroin. Spaltet sich bei 250° in Kohlensäure und Stearonitril [15]).

Nitrostearinsäure $C_{18}H_{35}O_2(NO_2)$. Bei 2tägigem Kochen einer Lösung von 100 g Stearinsäure und 1,5 l Eisessig mit 300 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48. Unlöslich in Wasser

[1]) Krafft u. Stauffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1730 [1882].
[2]) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1324 [1896].
[3]) Müller-Jakobs, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1141 [1905].
[4]) Pebal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 151 [1854].
[5]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 454 [1896].
[6]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1033 [1908].
[7]) Morelli, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1019.
[8]) Piotrowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2535 [1890]. — Albitzky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1070.
[9]) Piotrowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2536 [1890].
[10]) Oudemans, Zeitschr. f. Chemie **1863**, 434. — Krafft u. Beddies, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 482 [1892].
[11]) Hell u. Sadomsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2390 [1891].
[12]) Overbeck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 42 [1866].
[13]) Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 275 [1888].
[14]) Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie **34**, 308 [1886]; **35**, 384 [1887]; **37**, 276 [1888].
[15]) Hell u. Sadomsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2778 [1891].

und Petroläther. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Durch Natriumamalgam wird die Nitrostearinsäure in Ammoniak und Stearinsäure übergeführt[1]).

α-Oxystearinsäure $CH_3(CH_2)_{15}CHOHCOOH$. Durch Kochen von α-Bromstearinsäure mit alkoholischem Kali[2]). Aus Essigester oder Chloroform, Nadeln vom Schmelzp. 91—92°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol[3]).

10-Oxystearinsäure (früher β-Oxystearinsäure genannt), $CH_3(CH_2)_7CHOH(CH_2)_8COOH$. Wird am besten durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Ölsäure gewonnen. Schmelzp. 83—85°[4]). Sechsseitige Täfelchen aus Alkohol.

11-Oxystearinsäure (früher γ-Oxystearinsäure) $CH_3(CH_2)_6CHOH(CH_2)_9COOH$. Aus Isoölsäure und Vitriolöl durch Digerieren bei höchstens 45—50°[5]) und nachfolgende Behandlung mit alkoholischem Kali. Sechsseitige Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp. 84—85°. Löslichkeit in Alkohol bei 20° 0,58 : 100[6]).

Dioxystearinsäure $CH_3(CH_2)_7CHOHCHOH(CH_2)_7COOH$. Bei der Oxydation von Ölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung[7]). Durch sukzessive Einwirkung von unterchloriger Säure und Kalilauge auf Elaidinsäure[8]). Rhombische Tafeln. Schmelzp. 136,5°. 100 T. der Lösung in abs. Alkohol bei 90° enthalten 0,59 T. Säure, 100 T. der ätherischen Lösung bei 18° 0,19. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung werden Caprylsäure, Korksäure und Azelainsäure gebildet.

Dioxystearidinsäure $CH_3(CH_2)_7CHOHCHOH(CH_2)_7COOH$. Bei der Oxydation von Elaidinsäure mit alkoholischem Permanganat. Bei aufeinanderfolgender Einwirkung von unterchloriger Säure und Kalilauge auf Ölsäure. Schmelzp. 99—100°[9]).

Dioxystearinsäure aus Isoölsäure. $C_{18}H_{36}O_4$. Schmelzp. 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Äther[10]).

α-Aminostearinsäure $CH_3(CH_2)_{15}CHNH_2COOH$. Wird aus α-Bromstearinsäure durch 8—10stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 135—140° dargestellt. Krystalle aus Eisessig. Schmelzp. 221—222°.

Neurostearinsäure.

Mol.-Gewicht 284,29.

Zusammensetzung: 75,98% C, 12,77% H, 11,25% O.

$C_{18}H_{36}O_2$.

Vorkommen: Im Gehirn als Baustein des Phrenosins[11]).

Darstellung: 30 g Phrenosin werden mit 353 ccm 2proz. Schwefelsäure 24 Stunden lang in Bleiröhren auf 130° erhitzt. Die Säure wird dann erneuert und die Röhre wieder 24 Stunden in gleicher Weise erhitzt. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis in der abgegossenen Säure kein Zucker mehr nachweisbar ist. Es sind hierzu in der Regel 14—17 Tage erforderlich. Der feste Rückstand in den Röhren wird dann mit Wasser gewaschen, in heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Nach Verdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit Äther ausgezogen. Dieser nimmt die Neurostearinsäure auf, die beim Erkalten auskrystallisiert. Sie wird zur Reinigung in das Barytsalz übergeführt und daraus durch Weinsäure wieder in Freiheit gesetzt. Schmelzp. 84°. Der Äthylester entsteht beim Kochen der Neurostearinsäure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und wird aus Alkohol krystallinisch erhalten.

---

[1]) Claus u. Pfeiffer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 161 [1885].
[2]) Hell u. Sadomsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2392 [1891].
[3]) Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **85**, 831 [1904].
[4]) Shukoff u. Shestakoff, Chem. Centralbl. **1903**, I, 825.
[5]) Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 284 [1888].
[6]) Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 85 [1888].
[7]) Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie **34**, 304 [1886]. — Gröger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1268 [1885]; **22**, 620 [1889].
[8]) Albitzky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1068.
[9]) Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 305 [1886].
[10]) Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 276 [1888].
[11]) Thudichum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 22—27 [1882].

Cerebrininsäure.

Zusammensetzung: 76,96% C, 12,71% H, 10,33% O.

$C_{19}H_{36}O_2$ (?).

Vorkommen: In Verbindung mit Galaktose und Aminocerebrininsäure im Pferdehirn. Vielleicht identisch mit Neurostearinsäure[1]).

Darstellung: Das Aminocerebrininsäuregalaktosid wird in schwachem Kohlensäurestrom $^3/_4$ Stunde lang mit konz. Salzsäure gekocht. Die ausgeschiedenen Flocken werden gut mit Wasser gewaschen, in heißem Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt, die Lösung heiß filtriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Äther behandelt. Dabei bleibt das Chlorhydrat der Aminocerebrininsäure zurück, während Cerebrininsäure in Lösung geht. Man wiederholt das Eindampfen und Ausziehen mit Äther noch mehrmals und reinigt schließlich die Säure durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln vom Schmelzp. 84° aus Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Das Kupfersalz löst sich mit grüner Farbe in Äther und wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt.

Derivate: Cerebrininsäureamid (Aminocerebrininsäure). Entsteht neben Cerebrininsäure bei der oben geschilderten Hydrolyse des Glucosids aus Pferdehirn. Das Chlorhydrat krystallisiert aus Alkohol in Sphärokrystallen oder Nadeln, die bei 95° sintern, bei 105—107° schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge wird das Ammoniak leicht abgespalten und Cerebrininsäure gebildet.

Arachinsäure.

Mol.-Gewicht 312,32.

Zusammensetzung: 76,85% C, 12,91% H, 10,24% O.

$C_{20}H_{40}O_2 = CH_3(CH_2)_{18}COOH$.

Vorkommen: Im Fett der Erbsen und Lupinen[2]). Als Glycerid in der Butter[3]) und im Erdnußöl von Arachis hypogaea[4]). Das Fett der Fruchtkerne von Nephelium lappaceum besteht vorwiegend aus Arachinsäureglycerid[5]). Im Kakaoöl[6]), im Leinöl[7]), in der Rinde von Cascara sagrada[8]), im Dermoidcystenfett in geringer Menge[9]).

Bildung: Bei der Oxydation des Eikosylalkohols aus Dermoidcystenfett[10]); bei der Oxydation von Behenolsäure mit rauchender Salpetersäure[11]). Beim Schmelzen der Brassidinsäure mit Ätzkali[12]).

Darstellung: Durch Verseifung des Erdnußöls und fraktionierte Krystallisation der erhaltenen Fettsäuren aus Alkohol mit nachfolgendem scharfen Auspressen.

Nachweis: Im Olivenöl[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine glänzende Blätter aus Alkohol. Schmelzp. 77°[14]). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und heißem abs. Alkohol. Molekulare Verbrennungswärme 3025,8 Cal.[15]).

Salze:[16]) $C_{20}H_{39}O_2K$. Scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die beim Übergießen mit viel Alkohol krystallinisch wird. — $(C_{20}H_{39}O_2)_2Mg$. Krystall-

[1]) Bethe, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 80 [1902].
[2]) Jakobsen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 57 [1889].
[3]) Heintz, Poggend. Annalen **90**, 146 [1854].
[4]) Gößmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 1 [1854].
[5]) Oudemans, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 256.
[6]) Traub, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1103 [1883].
[7]) Haller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 259 [1908].
[8]) Jowett, 52. Jahresvers. d. American Pharmaceutical Association **1904**.
[9]) v. Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 45 [1897].
[10]) Ameseder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 125 [1907].
[11]) Großmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 644 [1893].
[12]) Goldschmidt, Jahresber. d. Chemie **1877**, 728.
[13]) Bohrisch, Pharmaz. Centralhalle **51**, 361, 393, 423, 450 [1910].
[14]) Baczewski, Monatshefte f. Chemie **17**, 530 [1896].
[15]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 107 [1894].
[16]) Gößmann u. Scheven, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 257 [1856].

pulver aus Alkohol. — $(C_{20}H_{39}O_2)_2Sr$. $(C_{20}H_{39}O_2)_2Ba$. In kochendem Alkohol schwer lösliches Krystallpulver. — $(C_{20}H_{39}O_2)_2Cu$. Blaugrüner Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln krystallisiert. — $C_{20}H_{39}O_2Ag$. Prismen aus Alkohol.

Derivate: Methylester $C_{19}H_{39}CO_2CH_3$. Schuppen vom Schmelzp. 54—54,5° [1]).

Äthylester $C_{19}H_{39}CO_2C_2H_5$. Zähe Krystallmasse, die bei 50° schmilzt und unter 100 mm Druck bei 284—286° siedet [2]).

Isoamylester $C_{19}H_{39}CO_2C_5H_{11}$. Schuppen. Schmelzp. 44,8—45°. Siedep. 295—298° unter 100 mm Druck [2]).

Monoarachin $C_3H_5(OH)_2(OCOC_{19}H_{39})$. Durch 8stündiges Erhitzen von Arachinsäure mit Glycerin auf 180°. Neutrale, in warmem Äther wenig lösliche Krystalle [3]).

Diarachin $C_3H_5(OH)(OCOC_{19}H_{39})_2$. Durch Erhitzen von Glycerin mit Arachinsäure und Schwefelsäure [4]). Feinkörniges, nicht deutlich krystallinisches Pulver aus Äther, in dem es nicht sehr löslich ist. Schmelzp. 75°.

Triarachin $C_3H_5(OCOC_{19}H_{39})_3$. Durch Schmelzen von 1 T. Diarachin mit 15—20 T. Arachinsäure bei 220°. Sehr wenig löslich in Äther [3]).

Arachylchlorid $C_{19}H_{39}COCl$. Schuppen aus Äther. Schmelzp. 66—67° [5]).

Arachinsäureamid $C_{19}H_{39}CONH_2$. Entsteht direkt beim Stehenlassen von Erdnußöl mit alkoholischem Ammoniak [6]). Schmelzp. 98—99°.

Arachinsäureanilid $C_{19}H_{39}CONHC_6H_5$. Lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 96° [7]).

α-Bromarachinsäure $CH_3(CH_2)_{17}CHBrCOOH$. Durch Bromieren von Arachinsäure in Gegenwart von rotem Phosphor. Seidenglänzende Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 62—64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Chloroform [8]).

α-Aminoarachinsäure $CH_3(CH_2)_{17}CHNH_2COOH$. Zur Darstellung erhitzt man Bromarachinsäure während 6 Stunden mit konz. alkoholischen Ammoniak auf 140°. Schmelzp. 212—214° unter Gasentwicklung. Krystallisiert aus Eisessig. Ist sehr wenig löslich in Alkohol, gar nicht in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform [7]).

Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}NO_4$. Wird durch Mischen von Arachinsäure mit Salpeterschwefelsäure erhalten. Schmelzp. 70°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther. Durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht eine Verbindung vom Schmelzp. 59°, die die Zusammensetzung einer Aminoarachinsäure besitzt, keine basischen oder sauren Eigenschaften zeigt, sich wenig in Alkohol und fast gar nicht in Äther löst [5]).

Behensäure.

Mol.-Gewicht 340,35.

Zusammensetzung: 77,57% C, 13,03% H, 9,40% O.

$$C_{22}H_{44}O_2 = CH_3(CH_2)_{20}COOH.$$

Vorkommen: Im Behenöl von Guilandina Moringa Lin. [9]). Im Öl des schwarzen Senfs [10]).

Darstellung: Erucasäure wird durch Addition von Jod in Monojodbehensäure übergeführt. Aus der Jodbehensäure wird durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung und nachfolgende Verseifung mit Kalilauge die Behensäure gewonnen [11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Behensäure ist in Alkohol schwerer löslich als in Äther. Schmelzp. 84° [11]). Molekulare Verbrennungswärme 3338,3 Cal. [12]).

Salze: $C_{22}H_{43}O_2Na$ Gallerte, die durch viel Alkohol krystallinisch wird. $(C_{22}H_{43}O_2)_2Ba$ $(C_{22}H_{43}O_2)_2Zn$. Niederschlag. $C_{22}H_{43}O_2Ag$.

---

[1]) Caldwell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 97 [1857].
[2]) Schweizer, Jahresber. d. Chemie **1884**, 1193.
[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 357 [1856].
[4]) Grün, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2286 [1905].
[5]) Tassinari, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2031 [1878].
[6]) Scheven u. Gößmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 262 [1856].
[7]) Baczewski, Monatshefte f. Chemie **17**, 546 [1896].
[8]) Baczewski, Monatshefte f. Chemie **17**, 530 [1896].
[9]) Walther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 271 [1846]. — Völker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 342 [1847].
[10]) Goldschmidt, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien **70**, 451 [1875].
[11]) Talanzeff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 72 [1894].
[12]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 107 [1894].

Derivate: Behensäureäthylester $C_{22}H_{43}O_2C_2H_5$. Krystalle vom Schmelzp. 48—49°.

Dichlorbehensäure. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Erucasäure in Chloroform bei —18°[1]). Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp. 66°. Unlöslich in verdünntem Alkohol. Beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol wird Erucasäure gebildet. Überschüssiges alkoholisches Kali liefert bei 170° Behenolsäure.

Tetrachlorbehensäure $C_{22}H_{40}O_2Cl_4$. Bei 10stündigem Kochen einer Lösung von Tetrabrombehenolsäure mit Quecksilberchlorid in Alkohol[2]). Nadeln vom Schmelzp. 41°. Wird durch Natriumamalgam in Behenolsäure übergeführt.

Monobrombehensäure. Beim Erwärmen von Behensäure mit Brom und rotem Phosphor im Wasserbade[3]). Schmelzp. 70°. Krystallisiert aus Alkohol.

Dibrombehensäure, Erucasäuredibromid $CH_3(CH_2)_7CHBrCHBr(CH_2)_{11}COOH$. Durch Addition von Brom an Erucasäure[4]). Krystallwarzen vom Schmelzp. 42—43°. Wird durch Natriumamalgam in Erucasäure, durch Kochen mit alkoholischem Kali in Behenolsäure übergeführt. Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure und Dioxybehensäure erhalten.

Dibrombehensäure aus Brassidinsäure[5]) $C_{22}H_{40}O_2Br_2$. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 54°. Wird durch Natriumamalgam langsam in Brassidinsäure übergeführt.

Monojodbehensäure $C_{22}H_{41}O_2J$. Aus Erucasäure und Jodwasserstoffeisessig bei 60—70°. Schmelzp. unterhalb 37°[6]). Das Kalksalz kommt unter dem Namen Sajodin als internes Jodpräparat in den Handel.

Nitrosobehensäure $C_{22}H_{40}O_2(NOH)$. Bei 2stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Ketobehensäure mit 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 3 Mol. Natriumhydroxyd[7]). Schmelzp. 49—51°. Schwer löslich in Alkohol; leicht in Methylalkohol, Äther und Eisessig; sehr leicht in Chloroform.

Carnaubasäure.

Mol.-Gewicht 368,38.

Zusammensetzung: 78,18% C, 13,13% H, 8,69% O.

$$C_{24}H_{48}O_2.$$

Vorkommen: Im Wachs der brasilianischen Palme Copernicia cerifera Mart.[8]). Im Wollfettwachs[9]). Im Weichfett der Wolle[10]).

Bildung: Bei der Oxydation des Carnaubylalkohols mit Chromsäure in Eisessiglösung[11]).

Darstellung: Wollfettwachs wird verseift, das Verseifungsgemisch von Alkoholen befreit und die Fettsäuren fraktioniert neutralisiert. Aus den mittleren Fraktionen kann die Carnaubasäure in Form ihres in Wasser und Alkohol unlöslichen Ammoniaksalzes isoliert werden[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Carnaubasäure krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen, warzenförmig gruppierten Nadeln, die bei 72,5° schmelzen und bei 67—69° wieder fest werden. Leicht löslich in warmem Äther, Benzol, Chloroform, Benzin und Eisessig.

Salze: $C_{24}H_{47}O_2NH_4$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{24}H_{47}O_2K$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme. — $C_{24}H_{47}O_2Na$. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Durch viel kaltes Wasser werden die Alkalisalze der Carnaubasäure teilweise gespalten. — $(C_{24}H_{47}O_2)_2Ca$. $(C_{24}H_{47}O_2)_2Pb$. Schmelzp. 110—111°. — $(C_{24}H_{47}O_2)_2Cu$. $(C_{24}H_{47}O_2)_2Zn$.

[1]) Holt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4123 [1891].
[2]) Holt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2668 [1892].
[3]) Fileti, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 298 [1897].
[4]) Hausknecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 40 [1867]. — Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 226 [1865].
[5]) Hausknecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 56 [1867].
[6]) Alexandroff u. Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 58 [1894]. — Deutsches Reichspatent 180087 von Bayer & Co. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabrikation **8**, 962 [1908].
[7]) Holt u. Baruch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 840, 1867 [1893].
[8]) Stürcke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 306 [1884].
[9]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 619 [1896].
[10]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 78 [1898].
[11]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2898 [1896].
[12]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 619 [1896].

Lignocerinsäure.

Mol.-Gewicht 368,38.
Zusammensetzung: 78,18% C, 13,13% H, 8,69% O.

$C_{24}H_{48}O_2$.

Vorkommen: Im Paraffin aus Buchenholzteer[1]) in Mengen von ungefähr 10% des Rohprodukts. Im Erdnußöl[2]).

Darstellung: Eine größere Quantität rohen Buchenholzteers wird mit 90proz. Alkohol ausgekocht, solange noch beim Erkalten eine nennenswerte Krystallabscheidung stattfindet. Die voluminösen Krystalle der Lignocerinsäure werden nochmals aus Alkohol, dann aus Petroläther umgelöst. Die vollständige Entfärbung gelingt nur durch Destillation des Methylesters im Vakuum.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dichtes, körniges Krystallpulver aus Petroläther. Schmelzp. 80,5—81°.

Salze: $C_{24}H_{47}O_2Na$. $C_{24}H_{47}O_2K$. $(C_{24}H_{47}O_2)_2Pb$. Schweres weißes Pulver. Schmelzp. 117°. Leicht löslich in Benzol, nicht löslich in Äther. — $(C_{24}H_{47}O_2)_2Cu$.

Derivate: Methylester $C_{23}H_{47}CO_2CH_3$. Schmelzp. 56,5—57°. Fettglänzende, spießige Blättchen. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Äther, Benzol und Ligroin, noch schwerer in Alkohol.

Äthylester $C_{23}H_{47}CO_2C_2H_5$. Schmelzp. 55°. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, bei 15 mm Druck bei 305—310°[3]).

Gingkosäure.

Mol.-Gewicht 368,38.
Zusammensetzung: 78,18% C, 13,13% H, 8,69% O.

$C_{24}H_{48}O_2$.

Vorkommen: Im Fruchtfleisch von Gingko biloba.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 35°[4]).

Cerosinsäure.

Mol.-Gewicht 368,38.
Zusammensetzung: 78,18% C, 13,13% H, 8,69% O.

$C_{24}H_{48}O_2$.

Vorkommen: Im Wachs der violetten Spielart des Zuckerrohrs.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 82°[5]).

Hyaenasäure.

Mol.-Gewicht 382,40.
Zusammensetzung: 78,44% C, 13,19% H, 8,37% O.

$C_{25}H_{50}O_2$.

Vorkommen: Die Hyaenasäure wurde nur ein einziges Mal im Analdrüsenfett einer Hyäne beobachtet[6]).

Darstellung: Aus dem Verseifungsgemisch des Fettes wurden die Säuren durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschieden und in heißem abs. Alkohol gelöst. Die Hyaenasäure schied sich im Verlauf von mehreren Tagen ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Hyaenasäure krystallisiert aus siedendem Alkohol in Körnern, die unter dem Mikroskop als Gruppen feiner gekrümmter Nadeln erscheinen. Schmelzp. unscharf 77—78°.

Salze: $(C_{25}H_{49}O_2)_2Ca$. Krystallpulver. Schmelzp. 85—90°. — $(C_{25}H_{49}O_2)_2Pb$. Krystallisiert aus abs. Alkohol, in dem es sehr wenig löslich ist, in mikroskopisch kleinen Nadeln.

---

[1]) Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1709 [1880].
[2]) Kreiling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 880 [1888].
[3]) Hell u. Hermanns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1715—1720 [1880].
[4]) Schwarzenbach, Jahresber. d. Chemie **1857**, 529.
[5]) Lewy, Annales de Chim. et de Phys. [3] **13**, 451 [1845].
[6]) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 168 [1864].

Cerotinsäure.

Mol.-Gewicht 396,42.

Zusammensetzung: 78,70% C, 13,22% H, 8,08% O.

$C_{26}H_{52}O_2$ [1]).

Vorkommen: Die Cerotinsäure findet sich frei im Carnaubawachs[2]) und Bienenwachs[3]). An Cerylalkohol gebunden im chinesischen Insektenwachs von Coccus ceriferus[3]). Im Opiumwachs[4]). Als Glycerid im fetten Öl des Rhizoms von Aspidium filix mas[5]). Unter den Säuren des Wollfettwachses[6]).

Darstellung: Man kocht 5 kg Bienenwachs mit im ganzen 70 l Alkohol 3mal, zuletzt 12 Stunden lang aus, destilliert den Alkohol ab und preßt den Rückstand aus. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen schmilzt man die Masse mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit dem zehnten Teile ihres Gewichts an Tierkohle und filtriert mit Hilfe eines Heißdampftrichters durch ein dichtes Filter. Je 200 g des Filtrats werden 10—12 Stunden mit 100 g Kaliumhydroxyd und 500 g Kalikalk auf 200° erhitzt, dann die resultierende Masse in Wasser verteilt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Dabei fallen die Kalksalze der organischen Säuren aus. Durch Extraktion mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol (oder mit Aceton)[1]) werden neutrale Verunreinigungen beseitigt und darauf die Säuren mit heißer Salzsäure in Freiheit gesetzt. Zur Reinigung krystallisiert man die rohe Cerotinsäure 3mal aus heißem Methylalkohol um, wobei Melissinsäure ungelöst bleibt[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Cerotinsäure krystallisiert als körnige Masse aus Äther oder Benzin. Schmelzp. 82,5°[1]). Spez. Gewicht 0,8359 bei 79°. Molekularbrechungsvermögen 209,48[8]). Beim Kochen mit Äthylalkohol geht sie teilweise in den Äthylester über. Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor liefert sie einen Kohlenwasserstoff[9]) vom Schmelzp. 53,5—54°.

Salze:[10]) $C_{26}H_{51}O_2Na$. Durch Neutralisieren der Säuren mit Natriumcarbonat erhalten. Weißes, trocknes, in Alkohol leicht lösliches Pulver. — $C_{26}H_{51}O_2K$. Aus Alkohol als Gallerte, die aus mikroskopischen Blättchen besteht. — $(C_{26}H_{51}O_2)_2Mg$. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; wenig löslich in Benzol. Schmilzt zwischen 140 und 145°. — $(C_{26}H_{51}O_2)_2Pb$. Darstellung ähnlich der des Magnesiumsalzes. Schmelzp. 112,5—113,5°. — $(C_{26}H_{51}O_2)_2Cu$. Sintert bei 110°, schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. — $C_{26}H_{51}O_2Ag$. Weißer Niederschlag, schmilzt nicht unzersetzt.

Derivate: Methylcerotat $C_{25}H_{51}CO_2CH_3$. Die Cerotinsäure wird im dreifachen Gewicht Methylalkohol gelöst und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Der Ester wird durch Schmelzen über Wasser von Salzsäure befreit und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 60°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig[11]).

Äthylcerotat[12]) $C_{25}H_{51}CO_2C_2H_5$. Die Darstellung erfolgt analog der des Methylesters. Fettartig glänzende Blättchen vom Schmelzp. 59—60°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt der Ester in Cerotinsäure, Äthylen, Kohlensäure und ein Paraffin.

Cerotinsäurecerylester $C_{25}H_{51}COC_{26}H_{53}$. Findet sich im chinesischen Wachs und kann daraus durch 4maliges Umkrystallisieren aus Petroläther vom Siedep. 115—135° dargestellt werden. Schmelzp. 82°[3]).

---

[1]) Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1415 [1897].
[2]) Bérard, Zeitschr. f. Chemie **4**, 415 [1868].
[3]) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 199 [1848].
[4]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 639 [1870].
[5]) Katz, Archiv d. Pharmazie **236**, 660 [1898].
[6]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 102 [1898].
[7]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 159—161 [1896].
[8]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 165 [1893].
[9]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 214 [1896].
[10]) Nafzger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 240 [1884].
[11]) Nafzger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 233 [1884]. — Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 195 [1896].
[12]) Nafzger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 234 [1884].

Monocerotin $C_3H_5(OH)_2(OCOC_{25}H_{51})$. Durch 10stündiges Erhitzen von Cerotinsäure mit der gleichen Menge Glycerin auf 178—180°. Krystallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 78,7°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzin, aus dem es in Büscheln von langen feinen Nadeln herauskommt[1]).

Dicerotin $C_3H_5(OH)(OCOC_{25}H_{51})_2$. Entsteht bei 6stündigem Erhitzen der Cerotinsäure mit der gleichen Menge Glycerin auf 220°. Krystallisiert aus Benzin in baumförmig verwachsenen Nadeln. Schmelzp. 79,5°[1]).

Tricerotin $C_3H_5(OCOC_{25}H_{51})_3$. Zur Darstellung erhitzt man 25 g fein gepulverte Cerotinsäure mit 1,5 g Dicerotin während 10 Stunden auf 220°. Schmelzp. 76,5—77°[1]). Sehr feine Nadeln aus Benzin.

Cerotylchlorid $C_{25}H_{51}COCl$. Aus Cerotinsäure mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur. Schmelzp. 47°. Raucht an feuchter Luft.

Cerotinsäureamid $C_{25}H_{51}CONH_2$. Durch Eintragen des Chlorids in wässeriges Ammoniak erhalten. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Äther als weißer Niederschlag vom Schmelzp. 109° gefällt.

Cerotinsäurenitril $C_{25}H_{51}CN$. Cerotinsäureamid wird mit der gleichen Menge Phosphorpentoxyd eine Stunde lang auf 150—250° erhitzt. Weiße, gekreuzte, sehr leichte Nadeln. Schmelzp. 58°. Leicht löslich in kaltem Benzin und in Äther.

Monochlorcerotinsäure $C_{26}H_{51}O_2Cl$. Beim Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure wird eine Monochlorcerotinsäure als zähe gummiartige Masse erhalten[2]).

α-Bromcerotinsäure $C_{24}H_{49}CHBrCOOH$. Durch Bromieren der Cerotinsäure in Gegenwart von Phosphor[3]). Krystallisiert aus heißem Petroläther in stark glänzenden, von einem gemeinsamen Mittelpunkte halbkugelförmig ausstrahlenden Nadeln. Schmelzp. 66,5°. Erstarrungsp. 62—63°.

Dibromsäurecerotinsäure $C_{26}H_{50}O_2Br_2$. Schmelzp. 30°[4]). Sehr leicht löslich in Benzol.

α-Oxycerotinsäure. Beim Erhitzen von α-Bromcerotinsäure mit alkoholischer Natronlauge oder durch Überführung in die Verbindung $C_{24}H_{49}CH\begin{matrix}OCOCH_3\\COOH\end{matrix}$ mit Bleiacetat und nachfolgende Verseifung wird α-Oxycerotinsäure erhalten[5]). Sie krystallisiert aus Petroläther, Alkohol und Benzin in Flocken, die sich aus feinen Nädelchen zusammensetzten. Schmelzp. 86,5°.

α-Aminocerotinsäure $C_{24}H_{49}CH\begin{matrix}NH_2\\|\\COOH\end{matrix}$. Aus α-Bromcerotinsäure durch 12stündiges Erhitzen mit der 12fachen Menge alkoholischen Ammoniaks auf 140°. Wenig löslich in siedenden organischen Lösungsmitteln. Löslich in alkoholischer Kalilauge und heißem Eisessig.

Cyancerotinsäure $C_{24}H_{49}CH\begin{matrix}CN\\|\\COOH\end{matrix}$. Durch Umsetzung des α-Bromcerotinsäureesters mit Cyankali. Krystalle vom Schmelzp. 88° aus Äther. Zerfällt beim Schmelzen in Cerotinsäurenitril und Kohlensäure. Beim sukzessiven Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entsteht zuerst das Säureamid $C_{24}H_{49}CH\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$, dann die Dicarbonsäure $C_{24}H_{49}CH(COOH)_2$[6]).

Melissinsäure.

Mol.-Gewicht 452,48.

Zusammensetzung: 79,56% C, 13,57% H, 7,07% O.

$C_{30}H_{60}O_2$.

Vorkommen: Im Bienenwachs[7]).

Bildung: Aus Myricylalkohol durch Erhitzen mit Kalikalk auf 220°.

Darstellung: Die rohe Cerotinsäure, die aus mit Alkohol ausgekochtem Bienenwachs durch Behandlung mit Kalikalk und Kaliumhydroxyd erhalten wird, enthält ca. 40% Melissin-

[1]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 201 [1896].
[2]) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 190 [1848].
[3]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 218 [1896].
[4]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 221 [1896].
[5]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 227 [1896].
[6]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 237—242 [1896].
[7]) Nafzger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 249 [1884]. — A. u. P. Buisine, Travaux et Mémoire des Facultés de Lille [1891].

säure. Dieselbe wird gewonnen, indem die Cerotinsäure durch mehrfaches Auskochen des Gemischs mit Methylalkohol bei 72° des Wasserbades entfernt wird. Die Melissinsäure bleibt zurück und wird durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Melissinsäure krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in seidenglänzenden Schuppen. Schmelzp. 90,6 [1]) (korr.). Sie löst sich leicht in Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform, schwer in Äther und Methylalkohol.

Salze: $C_{30}H_{59}O_2K$. Durch Sättigung der Melissinsäure mit Kaliumcarbonat. — $(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$. Amorpher, wenig gefärbter Niederschlag. — $(C_{30}H_{59}O_2)_2Cu$. $C_{30}H_{59}O_2Ag$. Sehr lichtempfindlich. Schmelzp. 94—95° [2]).

Derivate: Die Derivate der Melissinsäure werden in gleicher Weise hergestellt wie die entsprechenden Abkömmlinge der Cerotinsäure[3]), denen sie auch in ihren Eigenschaften gleichen.

Melissinsäuremethylester $C_{29}H_{59}CO_2CH_3$. Schmelzp. 74,5°.

Melissinsäureäthylester $C_{29}H_{59}CO_2C_2H_5$. Etwas löslich in Äther. Schmelzp. 73°.

Melissinsäuremyricylester $C_{29}H_{59}CO_2C_{30}H_{62}$. Findet sich im Gummilack. Schmelzp. 92° [4]).

Monomelissin $C_3H_5(OH)_2(OCOC_{29}H_{59})$. Schmelzp. 91,5—92°.

Dimelissin $C_3H_5(OH)(OCOC_{29}H_{59})_2$. Krystalle aus Benzin. Schmelzp. 93°.

Trimelissin $C_3H_5(OCOC_{29}H_{59})_3$. Schmelzp. 89°.

Melissylchlorid $C_{29}H_{59}COCl$. Entsteht beim Zusammenschmelzen von Melissinsäure und Phosphorpentachlorid. Schmelzp. 60°.

Melissylamid $C_{29}H_{59}CONH_2$. Schmelzp. 116°.

Melissinsäurenitril $C_{29}H_{59}CN$. Schmelzp. 70°.

ν-Brommelissinsäure $C_{29}H_{59}O_2Br$. Kleine glänzende Körner, die aus konzentrisch angeordneten Nadeln bestehen[3]). Schmelzp. 76—77°.

Dibrommelissinsäure $C_{30}H_{58}O_2Br_2$. Schmelzp. 47°.

ν-Oxymelissinsäure. Aus Brommelissinsäure beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Kommt aus Benzol als flockiger Niederschlag heraus, der aus feinen leichten Nadeln besteht. Schmelzp. 82°.

ν-Aminomelissinsäure $C_{29}H_{59}O_2(NH_2)$. Aus Brommelissinsäure und alkoholischem Ammoniak bei 135°. Löslich in Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungmitteln. Schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

Psyllasäure.

Mol.-Gewicht 494,53.

Zusammensetzung: 80,07% C, 13,45% H, 6,48% O.

$C_{33}H_{66}O_2$.

Vorkommen: Im Wachs von Psylla alni, einer auf Alnus incana lebenden Blattlaus, an Psyllylalkohol $C_{33}H_{67}OH$ gebunden[5]).

Darstellung: Das Psyllawachs wird eine halbe Stunde lang mit Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,49 im Ölbade auf 210—220° erhitzt. Nach Entfernung des Bromwasserstoffs wird die Säure in das Natriumsalz übergeführt und durch Extraktion mit Äther oder Benzol von Psyllylalkohol befreit.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Psyllasäure krystallisiert in rhombischen Rauten, deren Winkel 74° bezüglich 106° messen. Sie ist schwer löslich in Petroläther, ziemlich schwer in heißem Äther. Schmelzp. 94—95°. Die alkoholische Lösung reagiert nicht sauer.

Salze: Alle Salze, auch die der Alkalien, sind schwer löslich in Wasser. Zur Darstellung der Alkalisalze setzt man die heiße alkoholische Lösung der Säure zu alkoholischer Alkalilauge und verdünnt mit Wasser[6]). $C_{33}H_{65}O_2Na$. $(C_{33}H_{67}O_2)_2Ba$. Aus einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer möglichst wasserarmen alkoholischen Bariumchloridlösung und wenig Ammoniak. — $C_{33}H_{67}O_2Ag$. Mikrokrystallinisch.

Derivate: Psyllylester. Schmelzp. 95—96°. Leicht löslich in heißem Chloroform und Alkohol, aus dem er beim Erkalten wieder auskrystallisiert.

[1]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 198 [1896].
[2]) Pieverling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 354 [1876].
[3]) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 198—250 [1896].
[4]) Gascard, Privatmitteilung an die Beilsteinredaktion.
[5]) Sundvik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 355 [1901].
[6]) Sundvik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 255 [1907/08].

2. Ungesättigte Säuren der aliphatischen Reihe.

Von

Ernst Schmitz-Frankfurt a. M.

I. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$.

α-Crotonsäure, 2-Butensäure.

Mol.-Gewicht 86,05.

Zusammensetzung: 55,78% C, 7,03% H, 37,19% O.

$$C_4H_6O_2 = \begin{matrix} CH_3CH \\ \| \\ HC-COOH \end{matrix}$$ [1])

Vorkommen: Im rohen Holzessig[2]).

Bildung: Crotonsäure entsteht wahrscheinlich bei der Spaltung des Novains[3]). Aus β-Oxybuttersäure beim Kochen der wässerigen Lösung für sich oder besser mit Schwefelsäure. Beim Kochen von γ-Brombuttersäureester mit alkoholischem Kali[4]). Aus Isocrotonsäure durch 10stündiges Erhitzen auf 160°[5]). Bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Paraldehyd und Eisessig auf 180°[6]). Durch Oxydation von Crotonaldehyd[7]).

Darstellung: Man reduziert Acetessigester mit Wasser und Natriumamalgam, säuert mit Schwefelsäure an und destilliert. Dem Destillat wird die Crotonsäure durch Äther entzogen und aus Ligroin umkrystallisiert[8]).

Physiologische Eigenschaften: Crotonsäure bildet in der künstlich durchbluteten Leber reichliche Mengen Acetessigsäure[9]). 1—2 g Crotonsäure, in wässeriger Lösung des Natriumsalzes in den Magen eingespritzt, werden vom Kaninchen glatt vertragen[10]). Crotonsäure wird im Organismus in β-Oxybuttersäure übergeführt[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Crotonsäure krystallisiert aus Wasser in Nadeln oder monoklinen Prismen vom Schmelzp. 72°[12]). Siedep. korr. 185°, bei 10 mm 84—85°[13]). Ein Teil löst sich bei 15° in 12,07 T. Wasser. Leicht löslich in siedendem Ligroin, ziemlich wenig in kaltem. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Molekulare Verbrennungswärme: 478,5 Cal.[14]). Schmelzwärme: 34,91 Cal. Spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen[15]). Molekularbrechungsvermögen[16]). Veresterungsgeschwindigkeit[17]).

[1]) Bruni u. Gorni, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**, I, 461 [1899]. — Pfeiffer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 56 [1904].

[2]) Krämer u. Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1359 [1878].

[3]) Kutscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 484 [1907].

[4]) Hell u. Lauber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 560 [1874].

[5]) Pommeranz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 354 [1907].

[6]) Komnenos, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 149 [1883].

[7]) Charon, Annales de Chim. et de Phys. [7] **17**, 211 [1899].

[8]) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 482 [1885].

[9]) Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 371 [1908].

[10]) Albertoni, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 238 [1884].

[11]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 684 [1910].

[12]) Bulk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 64 [1866].

[13]) Rupe u. Busolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 335 [1909].

[14]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 416 [1892].

[15]) Bogojawlenski, Chem. Centralbl. **1906**, II, 946.

[16]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 161 [1893].

[17]) Michael u. Ochslin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 322 [1909]. — Sudborough u. Davies, Journ. Chem. Soc. **95**, 975 [1909].

Elektrisches Leitvermögen[1]). Dissoziationskonstante $2{,}04 \cdot 10^{-5}$ [1]). Kryoskopisches Verhalten[2]).

Crotonsäure wird durch Natriumamalgam[3]) oder durch Wasserstoff und fein verteiltes Nickel bei 190° [4]) zu Buttersäure reduziert. Sie addiert 2 Atome Brom oder Chlor, ein Molekül Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff. Im letzteren Falle tritt das Halogen in β-Stellung. Die Crotonsäureester geben leicht Additionsverbindungen mit Natriummalonester[5]). Bei 4stündigem Erhitzen mit Anilin auf 180—190° entsteht das Anilid der β-Anilinobuttersäure[6]).

Bei 2tägigem Erhitzen von Crotonsäureester mit Benzylamin bildet sich Benzylaminobuttersäurebenzylamid[7]). Hydroxylamin wird unter Bildung von α-Oxaminobuttersäure angelagert[8]). Durch Einwirkung von Ammoniak bei 130—140° wird Aminobuttersäure und symm. Dimethyliminodipropionsäure erhalten[9]). Bei 145° geht α-Crotonsäure teilweise in Isocrotonsäure über[10]). Mit unterchloriger Säure entsteht α-Chlor-β-oxybuttersäure. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt die Crotonsäure in 2 Moleküle Essigsäure[11]). Kaliumpermanganat liefert α,β-Dioxybuttersäure[12]). Mit Benzol und Aluminiumchlorid bildet sich β-Phenylbuttersäure[13]). Beim Einleiten von Stickstoffperoxyd in die Petrolätherlösung der Crotonsäure bildet sich α-Nitro-β-oxybuttersäure[14]). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff[15]).

Salze: $C_4H_5O_2Na$. Krystalle, leicht löslich in Wasser, bei 11° löslich in 380 T. abs. Alkohols[16]). — $C_4H_5O_2K$, sehr zerfließlich. — $C_4H_5O_2K + C_4H_6O_2$, große, durchsichtige Platten aus Alkohol. Leicht löslich in Alkohol und Wasser[17]). — $(C_4H_5O_2)_2Ca$. In heißem Wasser etwas weniger löslich als in kaltem[18]). — $(C_4H_5O_2)_2Ba$, Blättchen, schwer löslich in Alkohol[18]). Cersalz. Nadeln[19]). — $(C_4H_5O_2)_4Be_4O$, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — $Zr(CO_3)_2ZrO(C_4H_5O_2)_6$, in Benzol leicht lösliche Krystalle[20]). — $(C_4H_5O_2)_2Zn + 2H_2O$, schöne Krystalle[21]). — $(C_4H_5O_2)_2Pb$, Nadeln. — $C_4H_5O_2Ag$, Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. Brucinsalz. Schmelzp. 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. Chininsalz. Nadeln vom Schmelzp. 136° aus Wasser. Löslichkeit in Wasser von 17° 2,4 : 100[22]).

Derivate: Crotonsäuremethylester $CH_3CH : CHCOOCH_3$. Siedep. 120,7°. Spez. Gewicht 0,9806 bei 4° [23]).

Crotonsäureäthylester $CH_3CH : CHCO_2C_2H_5$. Siedep. 138° bei 748 mm. Spez. Gewicht 0,9208 bei 20°. Lichtbrechungsvermögen[24]). Kritische Temperatur 326° [25]). Verhalten gegen Pankreasferment[26]).

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 241 [1889].
[2]) Bruni u. Gorni, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**, I, 461 [1899]. — Pfeiffer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 56 [1904].
[3]) Bulk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 66 [1866]. — Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **251**, 266 [1889].
[4]) Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. **8**, 16, 73 [1908].
[5]) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 53 [1905].
[6]) Autenrieth u. Pretzell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1263 [1903].
[7]) Sani, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, I, 645 [1906].
[8]) Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4316 [1903].
[9]) Stadnikow, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1988.
[10]) Morrell u. Hanson, Journ. Chem. Soc. **85**, 1522 [1904].
[11]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 315 [1872].
[12]) Fittig u. Kochs, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **268**, 7 [1892].
[13]) Eykman, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1100.
[14]) Egoroff, Chem. Centralbl. **1903**, II, 554.
[15]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 686 [1898].
[16]) Michael u. Schulthess, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 245 [1892].
[17]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2008 [1884].
[18]) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 482 [1885].
[19]) Rimbach u. Kilian, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **368**, 125 [1909].
[20]) Tanatar u. Kurowski, Chem. Centralbl. **1908**, I, 103.
[21]) Alberti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1194 [1876].
[22]) Morrell u. Bellars, Journ. Chem. Soc. **85**, 347 [1904].
[23]) Kahlbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 344 [1879].
[24]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 9 [1886].
[25]) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2634 [1883].
[26]) Morel u. Terroine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 236 [1909].

Ester des l-Amylalkohols ($[\alpha]_D$ = —4,4°) $CH_3CH : CHCO_2C_5H_{11}$. 10 g Crotonsäure in 15 g l-Amylalkohol werden 15 Minuten mit 8 g konz. Schwefelsäure digeriert. Siedep. 190—192° bei 752 mm. Spez. Gewicht 0,8958 bei 20°. Brechungsindex 1,4370 bei 20°. $[\alpha]_D$ bei 20°: +4,24° [1]).

Bornylester $CH_3CH : CHCO_2C_{10}H_{17}$. Siedep. 173° bei 19 mm. Dreht in 5,6proz. abs. alkoholischer Lösung bei 1 dm Schichtdicke 4,44° nach links [2]).

Menthylester $C_4H_5O_2C_{10}H_{19}$. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 134° bei 11 mm. Spez. Gewicht 0,8325 bei 20° [3]). $[\alpha]_D$ bei 20° in 9,86proz. Benzollösung — 91,06° [4]).

Crotonylchlorid $CH_3CH : CHCOCl$. Aus Crotonsäure mit Phosphortrichlorid. Siedep. 124—125° bei 759 mm, 34—36° bei 18 mm. Spez. Gewicht 1,09 bei 20° [5]).

Crotonsäureanhydrid $\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}$ O. Aus gleichen Molekülen von crotonsaurem Natrium und Crotonylchlorid im Wasserbad [5]). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Crotonsäure [6]). Siedep. 113,5—114,5° bei 12 mm, 246—248° bei 766 mm. Brechungsindex n_D = 1,4744 bei 20°. Spez. Gewicht 1,0397 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen 41,69 (Exaltation 1,51).

Crotonsäureamid $CH_3CH : CHCONH_2$. Entsteht durch Einwirkung kalter Normalkalilauge auf β-Brombuttersäureamid [7]). Schmelzp. 152°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Crotonsäureanilid $CH_3CH : CHCONHC_6H_5$. Aus dem Chlorid durch Schütteln mit Anilin und Natronlauge oder aus dem Anhydrid durch Kochen mit Anilin [8]). Schmelzp. 115°. Löslichkeit in Wasser von 15° 1 : 2000. Derbe Prismen.

p-Toluidid $CH_3CH : CHCONHC_6H_4CH_3$. Durch Erhitzen der Komponenten am Steigrohr. Krystalle vom Schmelzp. 132° aus Benzol [9]).

Crotonsäurehydrazid $CH_3CH : CHCONHNH_2$. Aus Crotonsäureester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Erstarrt weder im Vakuum noch in Kältemischung. Durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit entsteht kein Azid, sondern 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon [10]).

Crotonsäurephenylhydrazid $CH_3CH : CHCONHNHC_6H_5$. Aus dem Chlorid mit Phenylhydrazin. Aus Essigester kleine glänzende Blättchen oder Schuppen vom Schmelzp. 190° [11]).

Crotonylperoxyd $C_3H_5—CO—O$ aus Crotonsäureanhydrid und Bariumsuperoxyd.

$$C_3H_5—CO—O$$

Nadeln oder Platten, löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Explodiert schwach beim Erhitzen [6]).

α-Chlorcrotonsäure $CH_3CH : CClCOOH$. 29 g Butyrchloral werden mit 42 g gelbem Blutlaugensalz und 500 ccm Wasser gekocht, bis alles Blutlaugensalz verschwunden ist. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht die Chlorcrotonsäure mit Äther aus [12]). Lange Nadeln oder perlglänzende Blättchen und Tafeln. Schmelzp. 99,2° [13]). Siedep. 212° [14]). 100 T. der wässerigen Lösung halten bei 12,5° 1,97 T. Säure. Sublimiert leicht und ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Dissoziationskonstante $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ [15]).

Chlorcrotonsäure tauscht ihr Chlor bei der Behandlung mit Natriumamalgam gegen Wasserstoff aus. Sie vereinigt sich mit Chlorwasserstoff zu α-β-Dichlorbuttersäure. Durch

[1]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 573 [1896].
[2]) Minguin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 946 [1905].
[3]) Tschugaeff, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1228.
[4]) Rupe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **327**, 172 [1903]. — Rupe u. Busolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 335 [1909].
[5]) Luniak, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 915 [1909].
[6]) Clover u. Richmond, Amer. Chem. Journ. **29**, 179 [1903].
[7]) Lespieau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 739 [1905].
[8]) Autenrieth u. Spieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 189 [1901].
[9]) Fichter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 318 [1906].
[10]) Muckermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3457 [1909].
[11]) Rupe u. Metz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1100 [1903].
[12]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1530 [1877].
[13]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 293 [1888].
[14]) Sarnow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 95 [1872].
[15]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 245 [1889].

konz. Kalilauge wird sie im wesentlichen in Essigsäure und Oxalsäure gespalten. Ein Teil des Natriumumsalzes löst sich bei 16,5° in 736,4 T. Alkohol von 99,5% [1]).

β-Chlorcrotonsäure $CH_3CCl : CHCOOH$. Acetessigester wird mit Phosphorpentachlorid behandelt und die entstandenen Chloride mit der gleichen Menge Wasser zersetzt. Man leitet jetzt so lange Wasserdampf durch, als das Destillat milchig getrübt erscheint. Dabei geht β-Chlorisocrotonsäure über, während die β-Chlorcrotonsäure größtenteils zurückbleibt [2]). Feine, lange Nadeln oder monokline Säulen. Schmelzp. 94—94,5°. Siedep. 206 bis 211°. Ein Teil löst sich bei 19° in 35 T. Wasser. Konfiguration [3]). Dissoziationskonstante $1{,}44 \cdot 10^{-4}$ [4]).

α-Bromcrotonsäure $CH_3CH : CBrCOOH$. Aus Dibrombuttersäure durch Erwärmen im Rohr auf 110—120° oder durch Kochen mit Barytwasser oder durch Digerieren mit Wasser und Silbercarbonat im Wasserbade [5]). Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 106,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; schwer in Schwefelkohlenstoff. Konfiguration [3]). Addiert 2 Atome Brom. Das Kalisalz löst sich bei 21° in 493,4 T. Alkohol von 99% [6]).

β-Bromcrotonsäure $CH_3CBr : CHCOOH$. Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Tetrolsäure. Krystalle aus Ligroin. Schmilzt bei 94,5—95°. Wenig löslich in Wasser [7]).

α-β-Dibromcrotonsäure existiert in zwei stereoisomeren Formen. $CH_3CBr : CBrCOOH$.

I. Cisform. Aus Tetrolsäure und Brom im Dunklen [8]). Schmelzp. 94°. Trikline Prismen und Tafeln [9]).

II. Transform. Aus Tetrolsäure und Brom in Chloroformlösung bei 0° im Sonnenlicht [10]). Schmelzp. 120°. Schwerer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin als die vorige.

Dijodcrotonsäure $CH_3CJ : CJCOOH$. Bei 6stündigem Erhitzen einer Chloroformlösung von Tetrolsäure mit 2 Atomen Jod auf 100° [11]). Schmelzp. 125°. Nadeln auf Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Mercuricrotonsäure $CH_3CHOHCHHgCO_2$. Liefert bei der Spaltung mit Natronlauge und Schwefelwasserstoff β-Oxybuttersäure [12]).

Isocrotonsäure, β-Crotonsäure.

Mol.-Gew. 86,05.

Zusammensetzung: 55,78% C, 7,03% H, 37,19% O.

$$C_4H_6O_2 \quad \begin{matrix} CH_3CH \\ COOHCH \end{matrix}$$ [13])

Vorkommen: Im rohen Holzessig [14]).

Bildung: Durch Reduktion von β-Chlorisocrotonsäure mit Natriumamalgam. Beim Verseifen von Allylcyanid mit 25proz. Schwefelsäure im Wasserbad [15]).

Darstellung reiner Isocrotonsäure: Man führt die durch Reduktion von β-Chlorisocrotonsäure gewonnene rohe Isocrotonsäure in das Natriumsalz über, zieht mit der 15fachen Menge Alkohol aus, dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, filtriert von dem neuerdings ausgeschiedenen Salz ab, fällt das Filtrat mit dem halben Volumen Äther und verdampft die jetzt resultierende alkoholisch-ätherische Lösung. Der Rückstand wird mit Salzsäure zerlegt und

---

[1]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 293 [1888].
[2]) Autenrieth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 226 [1889].
[3]) Pfeiffer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 57 [1904].
[4]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 245 [1889].
[5]) Erlenmeyer u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 49 [1882].
[6]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 336 [1888].
[7]) Michael u. Browne, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 257 [1887]. — Clutterbuck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **268**, 109 [1892].
[8]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1878 [1895].
[9]) Fock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1883 [1895].
[10]) Clutterbuck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **268**, 102 [1892]. — Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1878 [1895].
[11]) Bruck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 843 [1893].
[12]) Biilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 579 [1910].
[13]) Pfeiffer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 56 [1904].
[14]) Krämer u. Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1359 [1878].
[15]) Pommeranz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 354 [1907].

die freie Isocrotonsäure durch häufiges Umkrystallisieren aus wenig Petrolpentan gereinigt[1]). Trennung durch die Chininsalze[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Isocrotonsäure krystallisiert in langen Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 15,5°. Spez. Gewicht 1,0312. Siedep. 169—169,3°. Löslichkeit in Wasser 1 : 2,5[1]).

Isocrotonsäure geht oberhalb 100°, besonders auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in α-Crotonsäure über[3]). Dieselbe Umlagerung erfolgt schneller, wenn man die wässerige Lösung der Isocrotonsäure nach Zugabe einer Spur Brom dem Sonnenlicht aussetzt[1]).

Einwirkung von Stickstoffperoxyd[4]). Isocrotonsäure bildet ein Ozonidperoxyd[5]), das mit Wasser in Acetaldehyd und Glyoxylsäure zerfällt. Durch Natriumamalgam wird sie nicht angegriffen[6]). Brom wird unter Bildung von α-β-Dibrombuttersäure addiert. Mit Bromwasserstoff entsteht eine Brombuttersäure, die bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Bromwasserstoff und α-Crotonsäure gespalten wird. Unterchlorige Säure liefert 2 isomere α-Chlor-β-oxybuttersäuren.

Salze:[7]) $C_4H_5O_2Na$. Haarfeine Nadeln, die bei 12,7° in 13,5 T. 99,5proz. Alkohols löslich sind. — $C_4H_5O_2K$. Schimmernde Blättchen aus Alkohol. — $(C_4H_5O_2)_2Ba + H_2O$. Tafeln. — $(C_4H_5O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Zollange Prismen. — Brucinsalz. Leicht löslich in Wasser, Benzol und Alkohol. Prismatische Nadeln. Schmelzp. 98—100°. Chininsalz. Schmelzp. 156—158°. Löslichkeit in Wasser von 17° 1,04 : 100[8]).

Derivate: α-Chlorisocrotonsäure $CH_3CH : CClCOOH$. Mol.-Gew. 120,5. Zusammensetzung: 39,83% C, 4,18% H, 29,43% Cl, 26,56% O. Beim Behandeln von α-β-Dichlorbuttersäure mit überschüssiger 10proz. Natronlauge bei Temperaturen unterhalb 10°[9]). Nadeln vom Schmelzp. 66,5° aus Wasser. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen viel leichter als das entsprechende α-Crotonsäurederivat, in das sie bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt teilweise übergeht. Dissoziationskonstante $1{,}58 \cdot 10^{-3}$[10]). Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Ligroin. Verliert durch Natriumamalgam das Halogen. Das Natriumsalz löst sich bei 16,5° in 22 T. Alkohol von 99,5%[9]).

β-Chlorisocrotonsäure $CH_3CCl : CHCOOH$. Bei der Zersetzung des Einwirkungsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester mit Wasser entsteht vorwiegend β-Chlorisocrotonsäure, die bei der Destillation des Gemisches mit Wasserdampf zuerst übergeht[11]). Vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche aus Wasser. Schmelzp. 59,5°. Siedep. 194,8°. Sublimiert schon bei Zimmertemperatur. Löslichkeit in Wasser von 7°: 1 : 79. Nimmt in Schwefelkohlenstofflösung 2 Atome Chlor auf unter Bildung von 2, 2, 3-Trichlorbuttersäure[12]). Liefert mit Natriumamalgam ein Gemisch von Croton- und Isocrotonsäure. Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure teilweise in β-Chlorcrotonsäure um. Dissoziationskonstante $9{,}47 \cdot 10^{-5}$[13]).

α-Bromisocrotonsäure $CH_3CH : CBrCOOH$. Aus α-β-Dibrombuttersäure mit zwei Molekülen alkoholischen Kalis[14]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 92°. Konfiguration[15]). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Lagert sich bei längerem Erhitzen auf 130° in Bromcrotonsäure um. Tauscht bei der Behandlung mit Natriumamalgam das Halogen gegen Wasserstoff aus. Ein Teil des Kaliumsalzes löst sich bei 21° in 10,6 Teilen Alkohol von 99,5%[16]).

[1]) Wislicenus, Chem. Centralbl. **1897**, II, 259.
[2]) Morrell u. Bellars, Journ. Chem. Soc. **85**, 345 [1904].
[3]) Michael u. Schulthess, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 252 [1892]. — Morrell u. Hanson, Journ. Chem. Soc. **85**, 1520 [1904].
[4]) Egoroff, Chem. Centralbl. **1903**, II, 554.
[5]) Langheld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 351 [1905].
[6]) Fittig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1194 [1876].
[7]) Wislicenus, Chem. Centralbl. **1897**, II, 260.
[8]) Morrell u. Bellars, Journ. Chem. Soc. **85**, 348 [1904].
[9]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 288 [1888].
[10]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 244 [1889].
[11]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **268**, 13 [1892].
[12]) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **24**, 511 [1892].
[13]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 245 [1889].
[14]) Michael u. Norton, Amer. Chem. Journ. **2**, 15 [1880/81].
[15]) Pfeiffer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 57 [1904].
[16]) Wislicenus Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 336 [1888].

Isocrotonsäureozonidperoxyd $C_4H_6O_6$. Gelblicher, klarer Sirup, der äußerst explosiv ist. Auf Zeug gebracht entzündet er dasselbe in kurzer Zeit. Zerfällt mit Wasser in Acetaldehyd und Glyoxylsäure[1]).

Isocrotonsäureanilid $CH_3CH : CHCONHC_6H_5$. Durch Chlorieren der Isocrotonsäure mit Phosphorpentachlorid bei 0° und Eingießen des erhaltenen Produktes in ein gekühltes Gemisch von Anilin und 10proz. Natronlauge. Schmelzp. 102°. In kaltem Wasser wenig, in heißem, sowie in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich. Lange Prismen[2]).

Nur diese Untersuchung von Autenrieth, sowie die von Wislicenus[3]) und Morrell[4]) und Bellars sind mit sicher crotonsäurefreiem Material ausgeführt.

Methacrylsäure, 2-Methylpropensäure, α-Methylacrylsäure.

Mol.-Gewicht 86,05.

Zusammensetzung: 55,78% C, 7,03% H, 37,19% O.

$C_4H_6O_2$ $\quad CH_2 : C(CH_3)COOH$

Vorkommen: In geringer Menge im Römisch-Kamillenöl[5]).

Bildung: Beim Umsetzen von Äthylisobutyrat mit Phosphortrichlorid[6]). Als Nebenprodukt beim Kochen von Bromisobuttersäure mit Wasser[7]). Beim Kochen von Citrabrombrenzweinsäureanhydrid mit Alkalien[8]).

Darstellung: Citraconsäureanhydrid wird mit der $1^1/_2$fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure übergossen und unter Kühlung mit Eiskochsalzgemisch gasförmiger Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die hierbei erhaltene Lösung wird verschlossen mehrere Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen, wobei sich in reichlicher Menge Krystalle von Citrabrombrenzweinsäure ausscheiden. Diese werden isoliert und mit überschüssiger verdünnter Sodalösung aufgekocht. Hierauf säuert man mit 50proz. Schwefelsäure an und destilliert die entstandene Methacrylsäure mit Wasserdampf über. Das Destillat wird mit Calciumcarbonat gesättigt, filtriert, eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Durch Vakuumdestillation wird die Säure rein erhalten. Sie muß sofort weiter verarbeitet werden[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Methacrylsäure krystallisiert aus kaltem Wasser in langen, farblosen, glänzenden Prismen, die bei 16° schmelzen. Siedep. 160—161°, bei 12 mm 60—63°. Spez. Gewicht 1,0153 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,43143[10]). Leicht löslich in warmem Wasser, in jedem Verhältnis in Alkohol und Äther. Methakrylsäure polymerisiert sich leicht beim Aufbewahren, schneller in Berührung mit kalter konz. Salzsäure oder beim Erwärmen. Frisch destillierte Säure trübt sich milchig und scheidet ein weißes Pulver ab. Auch die Destillation im Vakuum genügt, um diese Erscheinung hervorzurufen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Propionsäure. Methacrylsäure verbindet sich bei 0° mit Bromwasserstoff zu einem unbeständigen Additionsprodukt. Mit Jodwasserstoff liefert sie Jodisobuttersäure, mit Brom Dibromisobuttersäure. Durch Natriumamalgam wird sie zu Isobuttersäure reduziert[11]). Einwirkung von Stickstoffperoxyd[12]).

Salze: $(C_4H_5O_2)_2Ca$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Polymerisiert sich teilweise beim Aufbewahren. — $C_4H_5O_2Ag$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser[8]).

[1]) Harries u. Langheld, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 351 [1905].
[2]) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2542 [1905].
[3]) Wislicenus, Chem. Centralbl. **1897**, II, 259.
[4]) Morrell u. Bellars, Journ. Chem. Soc. **85**, 348 [1904].
[5]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 82 [1879]. — Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 327 [1879].
[6]) Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 12 [1865].
[7]) Thomson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 86 [1880].
[8]) Prehn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 42 [1877].
[9]) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1271 [1903].
[10]) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 181 [1880].
[11]) Fittig u. Paul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 52 [1877].
[12]) Egoroff, Chem. Centralbl. **1903**, II, 555.

Derivate: Methacrylsäureäthylester $CH_2:\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-COOC_2H_5 = C_6H_{10}O_2$. Mol.-Gewicht 114,08. Zusammensetzung: 63,11% C, 8,84% H, 28,05% O. Aus methacrylsaurem Silber mit Jodäthyl[1]). Entsteht auch bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Dimethylmalonsäuremonoäthylesters[2]). Aus α-Bromisobuttersäureester und Diäthylanilin[3]). Man läßt 2 Mol. Phosphortrichlorid auf 1 Mol. α-Oxyisobuttersäureäthylester einwirken, fraktioniert die Hauptmengen der Phosphorverbindungen heraus und entfernt den Rest durch Schütteln mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung[4]). Siedep. 119°. Polymerisiert sich leicht beim Erwärmen. Verhalten gegen Methylmagnesiumjodid[3]).

Ester des l-Amylalkohols ($[\alpha]_D = -4{,}4°$) $CH_2:\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-COOC_5H_{11}$. Aus Bromisobuttersäureamylester und Diäthylanilin. Siedep. bei 20 mm 75°. Spez. Gewicht 0,8781 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,4241 bei 20°. Spez. Drehung in Substanz +3,51° bei 20°[5])

Methacrylsäurementhylester. Aus α-Bromisobuttersäurementhylester mit Chinolin bei 180°. Siedep. 125—126° bei 14 mm. Spez. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ in 10,04 proz. Benzollösung (spez. Gew. 0,8879): —91,76°[6]).

Methacrylsäureanilid $CH_2:\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CONHC_6H_5$. Durch Eintragen des Einwirkungsprodukts von Phosphorpentachlorid auf Methacrylsäure in ein Gemisch von 10 proz. Natronlauge und Anilin. Schmelzp. 87°. Glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Addiert leicht 2 Atome Brom[7]).

Polymere Methacrylsäure. Wahrscheinlich $(C_4H_6O_2)_8$. Porzellanartige Masse, unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Quillt in Wasser auf, ohne sich völlig zu lösen. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel, Kalilauge und konz. Schwefelsäure. Es gelingt nicht, sie in Methacrylsäure zurückzuverwandeln. Sie besitzt die volle Acidität der Methacrylsäure, reagiert aber nicht mit Phosphorpentachlorid. Elektrische Leitfähigkeit[8]).

Chlormethacrylsäure $C_4H_5O_2Cl$. Mol.-Gewicht 120,5. Zusammensetzung: 39,83% C, 4,18% H, 29,43% Cl, 26,56% O. Entsteht bei der Reduktion von Trichlorisobuttersäure[9]), sowie beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von citraconsaurem Natrium[10]). Lange Nadeln vom Schmelzp. 59°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Dichlormethacrylsäure $C_4H_4O_2Cl$. Beim Behandeln von Trichlorisobuttersäure mit Alkalien bei 100°[11]). Lange, feine Prismen. Schmelzp. 64°. Siedep. 215,5°. Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht. Durch Reduktionsmittel, wie Zink oder Natriumamalgam, geht sie leicht in Isobuttersäure über.

Brommethacrylsäuren: 1. 1-Brompropen-2-carbonsäure $CHBr:\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-COOH$. Beim Kochen von Citramesadibrombrenzweinsäure mit Alkalien[12]) oder nur mit Wasser[13]). Lange, platte Nadeln. Schmelzp. 62—63°. Siedep. 228—230°. Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure über.

2. 3-Brompropen-2-carbonsäure $CH_2:\overset{CH_2Br}{\overset{|}{C}}-COOH$ bildet sich neben der vorigen beim Kochen von Mesadibrombrenzweinsäure mit Sodalösung[14]). Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 65—66°. Wird von Natriumamalgam viel schwerer angegriffen als die 1-Brompropen-2-Carbonsäure.

---

[1]) Auwers u. Köbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1935 [1891].
[2]) Brown u. Walker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **274**, 56 [1892].
[3]) Blaise u. Courtot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 370 [1905].
[4]) Schryver, Journ. Chem. Soc. **73**, 69 [1898].
[5]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 574 [1896].
[6]) Rupe u. Busolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 337 [1909].
[7]) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1269 [1903].
[8]) Mjöen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1227 [1897].
[9]) Gottlieb, Journ. f. prakt. Chemie [2] **12**, 19 [1875].
[10]) Morawski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **12**, 374 [1875].
[11]) Gottlieb, Journ. f. prakt. Chemie [2] **12**, 8 [1875].
[12]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 97 [1862/63].
[13]) Fittig u. Krusemark, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 7, 13 [1882].
[14]) Fittig u. Krusemark, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 16 [1882].

Angelicasäure, α-Methylisocrotonsäure.

Mol.-Gewicht 100,06.
Zusammensetzung: 59,96% C, 8,05% H, 31,99% O.

$$C_5H_8O_2 = \begin{matrix} CH_3CH : C—COOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH_3 \end{matrix}$$ [Konfiguration[1])].

Vorkommen: In den Wurzeln von *Angelica archangelica*[2]). Im Römisch-Kamillenöl von *Anthemis nobilis* als Isobutyl- und Isoamylester[3]).

Bildung: Aus α-Methyl-α-oxybuttersäure durch Wasserabspaltung[4]). Bei der Spaltung von Laserpitin mit alkoholischem Kali[5]).

Darstellung: Aus Angelicawurzel[6]). Aus Römisch-Kamillenöl. 50 g Öl werden durch Schütteln mit einer Lösung von 50 g Kali in 50 ccm Wasser und 50 ccm Methylalkohol verseift. Sobald nach einigen Stunden die Lösung homogen geworden ist, wird der Holzgeist im Vakuum abdestilliert, neutrale Produkte durch Äther entfernt und dann die Säuren in Freiheit gesetzt. Sie werden in Äther aufgenommen und nach dessen Verjagen auf 0° abgekühlt, wobei ein Teil der Angelicasäure auskrystallisiert. Aus den flüssigen Anteilen wird das im Vakuum unterhalb von 70° Siedende entfernt, worauf der Rückstand beim Abkühlen abermals krystallisiert. Durch Fraktionieren der Ester lassen sich aus den nunmehr noch flüssigen Anteilen noch weitere Mengen Angelicasäure gewinnen. Ausbeute 18% des angewandten Öles[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, monokline Krystalle, lange Säulen und Nadeln[8]). Schmelzp. 45—45,5°. Siedep. 185°[9]). Spez. Gewicht 0,9539 bei 70°. Molekularbrechungsvermögen für Natriumlicht 43,32[10]). Molekulare Verbrennungswärme 635,1 Cal.[11]). Dissoziationskonstante $5{,}01 \cdot 10^{-5}$. Elektrisches Leitungsvermögen[12]). Esterifizierungskonstante[13]). In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem. Durch 40stündiges Kochen oder Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° geht die Angelicasäure in Tiglinsäure über[14]). Beim Schmelzen mit Ätzkali entstehen Essigsäure und Propionsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dioxyangelicasäure[15]), Citramalsäure, Glykolaldehyd, Glykolsäure[16]), Oxalsäure, Acetaldehyd und Essigsäure. Durch Jodwasserstoff und roten Phosphor wird die Angelicasäure zu Methyläthylessigsäure reduziert[17]). Mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht Monobromvaleriansäure, mit Brom Dibromvaleriansäure[18]) (s. S. 985). Durch Addition von unterchloriger Säure bildet sich hauptsächlich β-Chlor-α-methyl-α-oxybuttersäure[18]).

Salze:[19]) $C_5H_7O_2K$. Weißes, krystallinisches, sehr zerfließliches Salz. — $(C_5H_7O_2)_2Ca - 2\,H_2O$. In kaltem Wasser viel leichter löslich als in warmem, so daß eine kaltgesättigte Lösung bei 60—70° vollständig erstarrt. 100 T. der bei 17,5° gesättigten Lösung enthalten 23 T. wasserfreies Salz. — $(C_5H_7O_2)_2Ba - 4^1/_2\,H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. Strahlig krystallinische Masse. — $C_5H_7O_2Ag$. Weiße, federartige kleine Krystalle.

---

[1]) Pfeiffer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 59 [1904].
[2]) Buchner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **42**, 226 [1842].
[3]) Koebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 93 [1879].
[4]) Blaise u. Bagard, Annales de Chim. et de Phys. [8] **11**, 116 [1907].
[5]) Feldmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 236 [1865].
[6]) Meyer u. Zeuner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 317 [1845].
[7]) Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 327 [1903].
[8]) Schimper, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1881**, 722.
[9]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 84 [1879].
[10]) Eijkman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 161 [1893].
[11]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 416 [1892].
[12]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 243 [1889].
[13]) Sudborough u. Davies, Journ. Chem. Soc. **95**, 977 [1909].
[14]) Demarçay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1933 [1876].
[15]) Fittig u. Penschuck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 115 [1894].
[16]) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 194 [1892].
[17]) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 253 [1881].
[18]) Pagenstecher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 109 [1879].
[19]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 85 [1879].

Derivate: **Angelicasäureäthylester** $CH_3CH : CCOOC_2H_5$ (mit CH_3 an C). Mol.-Gewicht 128,1. Zusammensetzung: 65,57% C, 9,44% H, 24,99% O. Siedep. 141,5°. Spez. Gewicht 0,9347 bei 0° [1]). Entsteht aus Pivalinester mit Phosphorpentoxyd [2]).

Angelicasäureisobutylester $CH_3CH : CCO_2C_4H_9$ (CH_3 an C). Kommt im Römisch-Kamillenöl vor. Siedep. 177—177,5° [3]).

Angelicasäureisoamylester $C_5H_7O_2C_5H_{11}$. Im Römisch-Kamillenöl. Siedep. 200 bis 201° [3]).

Angelicasäurementhylester $C_5H_7O_2C_{10}H_{19}$. Farblose Flüssigkeit. Siedep. bei 10,25 mm 140—141°. Spez. Drehung bei 20° in 9,89 proz. Benzollösung — 84,38° [4]).

Angelicasäurechlorid C_5H_7OCl. Aus dem Natriumsalz mit Phosphoroxychlorid [5]).

Angelicasäureanhydrid $\begin{matrix} C_4H_7CO \\ C_4H_7CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Öl [6]).

Angelicasäureanilid $C_4H_7CONHC_6H_5$. Aus Magnesiumjodäthyl, Angelicaester und Anilin. Schmelzp. 126° [7]).

Angelicasäure-β-naphthalid $C_4H_7CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 135° [7]).

Anglicerinsäure, Dioxyangelicasäure $C_5H_8O_2(OH)_2$. In eine Lösung von 1 T. Angelikasäure in 500 T. Wasser und wenig Kaliumcarbonat wird bei 0° eine 2 proz. Lösung von Kaliumpermaganat getropft. Nadeln vom Schmelzp. 110—111 aus Äther. Unlöslich in Chloroform [8]).

Tiglinsäure, α-Methylcrotonsäure. [9])

Mol.-Gewicht 100,06.

Zusammensetzung: 59,96% C, 8,05% H, 31,99% O.

$$C_5H_8O_2 = CH_3CH : C(CH_3)—COOH.$$

Vorkommen: Als Glycerid im Crotonöl [10]). Als Isoamylester im Römisch-Kamillenöl [3]). (Blaise fand unter den Säuren dieses Öls keine Tiglinsäure) [11]).

Bildung: Durch Umlagerung von Angelicasäure durch 40stündiges Kochen mit Wasser [12]), 2stündiges Erhitzen auf 300° im Rohr, Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° oder 20stündigem Kochen mit 20 proz. Natronlauge [13]). Äthylacrylsäure isomerisiert sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zu Tiglinsäure [14]). Aus α-Methyl-α-oxybuttersäure [15]) und α-Methyl-β-oxybuttersäure [16]) durch Wasserabspaltung. Bei der Spaltung von Cevadin [17]) und Veratrin [18]). Bei der Hydrolyse des Meteloidins [19]) und eines unbekannten Bestandteils der Sumbulwurzel [20]). Aus Acetaldehyd, Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid [21]).

[1]) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2261 [1884].
[2]) Blaise u. Courtot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 724 [1906].
[3]) Koebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 99 [1879].
[4]) Rupe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 337, 361 [1909].
[5]) Rupe u. Busolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 338 [1909].
[6]) Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **86**, 259 [1853].
[7]) Blaise u. Bagard, Annales de Chim. et de Phys. [8] **11**, 120 [1907].
[8]) Fittig u. Penschuck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 114 [1894].
[9]) Pfeiffer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 59 [1904].
[10]) Berendes u. Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 94 [1878].
[11]) Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 327 [1903].
[12]) Demarçay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1933 [1876].
[13]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 107 [1894].
[14]) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 185 [1891]. — Ssemenoff, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1071.
[15]) Blaise u. Bagard, Annales de Chim. et de Phys. [8] **11**, 116 [1907].
[16]) Rohrbeck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 235 [1877].
[17]) Wright u. Luff, Journ. Chem. Soc. **33**, 347 [1878]. — Horst, Chem.-Ztg. **26**, 334 [1902].
[18]) Freund u. Schwarz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 805 [1899].
[19]) Pyman u. Reynolds, Journ. Chem. Soc. **93**, 2078 [1908].
[20]) Schmidt u. Sasse, Archiv d. Pharmazie **224**, 528 [1886].
[21]) Kietreiber, Monatshefte f. Chemie **19**, 735 [1898].

Trennung von Angelicasäure. Man führt die Säuren in die Kalksalze über, dampft die Lösung bis zur Krystallhaut ein und läßt erkalten. Die Hauptmenge des tiglinsauren Kalks krystallisiert aus. Man konzentriert so lange, bis beim Erkalten der Lösung nichts mehr ausfällt und versetzt dann mit dem gleichen Volumen 95proz. Alkohols. Nach einigem Stehen scheidet sich fast die ganze Menge des angelicasauren Kalks ab[1]).

Darstellung: Man kondensiert 25 g Acetaldehyd mit 90 g α-Brompropionester in Gegenwart von 40 g Zink und 100 g Benzol. Der entstandene α-Methyl-β-oxybuttersäureester, Siedep. 98—100° bei 30 mm, wird mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Phosphorpentachlorid umgesetzt, die Reaktionsprodukte mit Wasser gewaschen und verseift. Hierbei liefert auch der noch vorhandene β-Chlor-α-methylbuttersäureester Tiglinsäure[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trikline Tafeln und Säulen vom Schmelzp. 64,5°, Siedep. 198,5°[3]). Spez. Gewicht 0,9641 bei 76°. Molekularbrechungsvermögen 43,35[4]). Molekulare Verbrennungswärme 626,6 Cal.[5]). Dissoziationskonstante $9{,}57 \cdot 10^{-6}$. Elektrische Leitfähigkeit[6]). Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf Tiglinsäure, dagegen wird sie durch Jodwasserstoff und roten Phosphor bei 160° zu Methyläthylessigsäure reduziert. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Tiglicerinsäure (Dioxytiglinsäure)[7]), weiter Acetaldehyd, Essigsäure und Kohlensäure[8]). Tiglinsäure addiert 2 Atome Brom resp. 1 Mol. Bromwasserstoff. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in Essigsäure und Propionsäure. Durch Addition von unterchloriger Säure entstehen zwei isomere Säuren, von denen die eine α-Chlor-α-methyl-β-oxybuttersäure ist.

Salze:[9]) $C_5H_7O_2K$. Entsteht aus dem Kalksalz durch genaues Ausfällen mit Kaliumcarbonat. Büschelförmig vereinigte, farblose Nadeln. Wasserfrei. Nicht hygroskopisch. — $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Farblose, blätterige Krystalle, die sich oft zu warzenförmigen Aggregaten vereinigen. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. 100 T. der bei 17° gesättigten Lösung enthalten 6,05 T. wasserfreies Salz. — $(C_5H_7O_2)Ba + 4\,H_2O$. Leichter wasserlöslich als das Kalksalz, aber sehr viel schwerer als das angelicasaure Barium. 100 T. der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 15,6 Teile wasserfreies Salz. — $C_5H_7O_2Ag$. Läßt sich aus heißem Wasser in kleinen, weißen, federartigen Krystallen erhalten.

Derivate: Tiglinsaures Äthyl $C_5H_7O_2C_2H_5$. Mol.-Gewicht 128,1. Zusammensetzung: 65,57% C, 9,44% H, 24,99% O. Siedep. korr. 156°. Spez. Gewicht 0,926 bei 21°, 0,9425 bei 0°[10]).

Tiglinsäureisoamylester $C_5H_7O_2C_5H_{11}$ soll im Römisch-Kamillenöl vorkommen[11]).

Tiglicerinsäure $C_5H_8O_2(OH)_2$. Zu einer gekühlten Lösung der Tiglinsäure in 100 T. Wasser und etwas Kaliumcarbonat wird eine ebenfalls gekühlte Lösung von einem Mol. Kaliumpermanganat in der 50fachen Menge Wasser gefügt[7]). Schmelzp. 88°. Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton; nicht löslich in Ligroin, Chloroform und Benzol.

β-Chlortiglinsäure $CH_3CCl:C(CH_3)-COOH$. Durch Behandeln von Methylacetessigester mit Phosphorpentachlorid und Zerlegung des entstandenen Chlorids mit Wasser. Schmelzp. 73°[12]).

Tiglylchlorid C_4H_7COCl. Aus Tiglinsäure und Phosphortrichlorid. Siedep. bei 12 mm 45°[12]).

Tiglinanilid $C_4H_7CONHC_6H_5$. Aus dem Chlorid und Anilin. Schmelzp. 77°. Krystallisiert aus Petroläther.

Tiglin-β-naphthalid $C_4H_7CONHC_{10}H_7$. Schmelzp. 96°[13]).

[1]) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 105 [1894].
[2]) Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 330 [1902].
[3]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 84 [1879].
[4]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 161 [1893].
[5]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 416 [1892].
[6]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 243 [1889].
[7]) Fittig u. Penschuck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **283**, 109 [1894].
[8]) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1262 [1884].
[9]) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 88 [1879].
[10]) Fröhlich u. Geuther, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 551. — Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2262 [1884].
[11]) Koebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 100 [1879].
[12]) Demarçay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1177 [1877]. — Rücker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 54 [1880].
[13]) Blaise u. Bagard, Annales de Chim. et de Phys. [8] **11**, 120 [1907].

Seneciosäure.

Mol.-Gewicht 100,06.
Zusammensetzung: 59,96% C, 8,05% H, 31,99% O.

$C_5H_8O_2$.

Vorkommen: Im Rhizom von Senecio Kämpferi D. C.[1]).

Darstellung: Das zerschnittene Rhizom wird mit 60proz. Alkohol unter Zusatz von Soda extrahiert und der Alkoholrückstand mit Äther behandelt.

Physiologische Eigenschaften: Die Seneciosäure ist Ursache der Rotfärbung, welche der Saft der Pflanze auf der Haut hervorruft[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seneciosäure krystallisiert aus heißem Wasser in farb- und geruchlosen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol in Prismen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Schmelzp. 65°. Durch nascierenden Wasserstoff wird sie nicht verändert.

Salze: $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. — $C_5H_7O_2Ag$. Glänzende, ziemlich lichtbeständige Blättchen aus Wasser.

Derivate: Dibromdihydroseneciosäure $C_5H_8O_2Br_2$. Durch Addition von Brom an Seneciosäure in Schwefelkohlenstofflösung. Schmelzp. 107°. Farblose Krystalle aus Schwefelkohlenstoff.

Monobromdihydroseneciosäure $C_5H_9O_2Br$. Durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Seneciosäure. Krystalle vom Schmelzp. 71° aus Schwefelkohlenstoff.

Säure $C_6H_{10}O_2$ aus Crotonöl.

Mol.-Gewicht 114,08.
Zusammensetzung: 63,11% C, 8,84% H, 28,05% O.

Vorkommen: Im fetten Öl von Croton tiglium.

Darstellung: Aus dem über 200° siedenden Anteil der flüchtigen Säuren des Crotonöls durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation. Siedep. 208°[3]).

Hexanaphthencarbonsäure $C_7H_{12}O_2$ s. S. 12.
Heptanaphtencarbonsäure $C_8H_{14}O_2$ s. S. 12.
Octonaphtencarbonsäure $C_9H_{16}O_2$ s. S. 12.
Dekanaphtensäure $C_{10}H_{18}O_2$ s. S. 12.

Säure $C_{10}H_{18}O_2$ aus Bourbongeraniumöl.[4])

Mol.-Gewicht 170,15.
Zusammensetzung: 70,53% C, 10,67% H, 18,80% O.

Vorkommen: Frei und als Ester im Bourbongeraniumöl in einer Menge von 0,5—1%. Unlöslich in Wasser. Gibt mit Brom ein öliges Additionsprodukt.
$C_{10}H_{17}O_2Ag$. Schmelzp. 158°.

Cascarillsäure.

Mol.-Gewicht 184,17.
Zusammensetzung: 71,68% C, 10,95% H, 17,37% O.

$C_{11}H_{20}O_2$.

Vorkommen: Im freien Zustande im Cascarillöl[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl, das bei —18° erstarrt. Siedep. 268 bis 270°. Spez. Gewicht 0,9324 bei 20°. Wird von Kaliumpermanganat kaum angegriffen, dagegen durch rauchende Salpetersäure zu einer ungesättigten Säure $C_{11}H_{18}O_4$ vom Schmelzp.

[1]) Shimoyama, Chem. Centralbl. **1892**, I, 1786; II, 646; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1892**, 1786.
[2]) Shimoyama, Chem. Centralbl. **1892**, II, 646.
[3]) Schmidt u. Berendes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 121 [1878].
[4]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1876 [1896].
[5]) Thoms, Chem. Centralbl. **1900**, II, 575.

111°, oxydiert. Die Zugehörigkeit der Cascarillsäure zu der aliphatischen Reihe ist nicht sicher erwiesen. Cascarillsäureamid: Schmelzp. 78°.

Petroleumsäure $C_{11}H_{20}O_2$ s. S. 00.

Säure $C_{12}H_{22}O_2$ aus Hefefett.[1])

Mol.-Gewicht 198,18.

Zusammensetzung: 72,7% C, 11,1% H, 16,2% O.

$C_{12}H_{22}O_2$.

Vorkommen: Im Fett untergäriger Bierhefe, wahrscheinlich an Glycerin gebunden.

Darstellung: 60 g Hefefett wurden nach und nach mit 300 ccm 10proz. Kalilauge verrieben und dann bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Die erhaltenen Säuren wurden in die Bleisalze übergeführt und diese mit Äther ausgezogen. Die löslichen Bleisalze wurden mit verdünnter Salzsäure und Wasserdampf behandelt. Dabei geht die Säure als bräunliches, in Wasser sehr schwer lösliches Öl über.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure ist ein farb- und geruchloses Öl, das indessen beim Stehen an der Luft einen penetranten Geruch annimmt. Im Vakuum von 12 mm geht sie fast vollständig zwischen 130 und 150° über. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser. Die Lösungen der Alkalisalze schäumen stark. Brom in Chloroformlösung wird lebhaft absorbiert unter Bildung einer schweren öligen Säure.

Säure $C_{12}H_{22}O_2$ aus Cochenillefett.[2])

Mol.-Gewicht 198,19.

Zusammensetzung: 72,7% C, 11,1% H, 16,2% O.

Darstellung: Aus dem Fettsäuregemisch der Cochenille werden die gesättigten Säuren durch Fällen der Bleisalze aus der alkoholischen Lösung beseitigt. Aus dem Filtrat wird der Alkohol entfernt und die Säuren wieder in Freiheit gesetzt. Sie werden über die Ammonsalze in die Bleisalze übergeführt, die man durch Äther gehen läßt und dann wieder über die Ammonsalze in die Bariumsalze verwandelt. Das Bariumsalz der Säure $C_{12}H_{22}O_2$ kann durch seine Löslichkeit in Alkohol von anderen Salzen getrennt werden.

Säure $C_{14}H_{26}O_2$ aus Cochenillefett.[2])

Mol.-Gewicht 226,2.

Zusammensetzung: 74,27% C, 11,58% H, 14,15% O.

Vorkommen: Im Fett der Cochenille.

Das Barytsalz wird von dem der eben beschriebenen Säure $C_{12}H_{22}O_2$ durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol getrennt. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Säure $C_{15}H_{28}O_2$ aus Petroleum s. S. 00.

Cimicinsäure.

Mol.-Gewicht 240,22.

Zusammensetzung: 74,93% C, 11,75% H, 13,32% O.

$C_{15}H_{28}O_2$.

Vorkommen: Frei in der grauen Blattwanze, Raphigaster punctipennis[3]). Im Spinnengewebe[4]).

Darstellung: Durch Extraktion der Blattwanzen mit Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen vom Schmelzp. 43,8—44,2° aus Äther. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

[1]) Hinsberg u. Roos, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 9 [1903].
[2]) Raimann, Monatshefte f. Chemie **6**, 896 [1885].
[3]) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 147 [1860].
[4]) Valente, Gazzetta chimica ital. **12**, 557 [1882].

Salze: Das Natrium- und Kaliumsalz sind seifenartig. Das Calcium-, Barium-, Magnesium- und Bleisalz sind amorphe Niederschläge.

Derivate: Cimicinsäureäthylester $C_{15}H_{27}O_2C_2H_5$. Flüssig.

Cimicylchlorid $C_{15}H_{27}OCl$. Fest.

Säure $C_{15}H_{28}O_2$ aus Eriodictyon glutinosum Benth.

Mol.-Gewicht 240,22.

Zusammensetzung: 74,93% C, 11,75% H, 13,32% O.

$$C_{15}H_{28}O_2.$$

Vorkommen: In der californischen Hydrophyllacee Eriodictyon glutinosum Benth. als Glycerid[1]).

Darstellung: Das Petrolätherextrakt der Pflanze wird mit Tierkohle entfärbt und mit alkoholischem Kali verseift. Hierauf werden die entstandenen Fettsäuren in die Bleisalze übergeführt und diese mit der 10fachen Menge Äther ausgelaugt. Aus den gelösten Anteilen werden die Fettsäuren freigemacht, in Petroläther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verjagen des Lösungsmittels fraktioniert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 47—48°. Die Säure destilliert unter 20 mm Druck zwischen 250 und 270°. Sie ist geruchlos, leicht löslich in Petroläther und Chloroform. Aus 95proz. Alkohol kommt sie in flockigen Krystallen heraus. In Wasser ist sie unlöslich. Sie addiert 2 Atome Brom.

Säure $C_{16}H_{30}O_2$ aus Dorschleberöl.

Mol.-Gewicht 254,24.

Zusammensetzung: 75,52% C, 11,89% H, 12,59% O.

Vorkommen: Im Dorschleberöl[2]) in einer Menge von ungefähr 6% der vorhandenen Fettsäuren. Im Heringsöl. Im Waltran.

Darstellung: Die bei der Destillation der Methylester der Fettsäuren aus Dorschleberöl erhaltene Fraktion vom Siedep. 185—186° bei 10 mm Druck wird mit alkoholischem Kali verseift und die erhaltenen Fettsäuren in die Barytsalze übergeführt. Die Salze werden aus Äther umkrystallisiert, die schwerst löslichen Anteile in die Bleisalze verwandelt und das palmitinsaure Blei durch seine Unlöslichkeit in kaltem Äther abgetrennt. Die weitere Reinigung der Säure $C_{16}H_{30}O_2$, deren Bleisalz im Äther gelöst bleibt, erfolgt durch Darstellung und Umkrystallisierung des Zinksalzes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelz- und Erstarrungspunkt: —1°. Säurezahl 219. Jodzahl 91,5. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in eiskalter alkalischer Lösung entsteht eine Dioxypalmitinsäure vom Schmelzp. 125°. Blendendweiße Krystallblättchen aus Alkohol.

Physetölsäure.

Mol.-Gewicht 254,24.

Zusammensetzung: 75,52% C, 11,89% H, 12,59% O.

$$C_{16}H_{30}O_2.$$

Vorkommen: Im Walratöl von Physeter macrocephalus Shaw[3]). Im Fett des kaspischen Seehundes[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 30°. Die Säure wird von salpetriger Säure nicht verändert.

Salze: $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$. Löslich in heißem Alkohol. — $(C_{16}H_{29}O_2)_2Pb$. Löslich in Äther.

---

[1]) Mossler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 238 [1907].
[2]) Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3573 [1906].
[3]) Hofstaedter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 177 [1854].
[4]) Lubarsky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 26 [1898].

Hypogäasäure.

Mol.-Gewicht 254,24.

Zusammensetzung: 75,52% C, 11,89%H, 12,59% O.

Vorkommen: Im fetten Öl der Erdnuß Arachis hypogaea von Gößmann und Scheven[1]) entdeckt, von Schroeder[2]) wieder gefunden. Nach Schoen[3]) enthält das Öl der Erdnüsse zwar beträchtliche Mengen Ölsäure, aber keine Säure der Formel $C_{16}H_{30}O_2$.

Darstellung: Erdnußöl wird durch 2—3stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift. Die Fettsäuren werden durch Chlorwasserstoff freigemacht und in der eben nötigen Menge heißen Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheidet sich Arachinsäure aus. Mit dem Rückstand der alkoholischen Lösung wird dieselbe Behandlung wiederholt, solange sich noch beim Erkalten Arachinsäure ausscheidet. Schließlich wird beim Eindunsten im Wasserstoffstrom die Hypogäasäure krystallinisch erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hypogäasäure krystallisiert in nadelförmigen Aggregaten vom Schmelzp. 33°. Sie oxydiert sich leicht an der Luft. Addiert 2 Atome Brom. Durch salpetrige Säure wird sie in Gaidinsäure umgewandelt.

Salze: $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$. — $(C_{16}H_{29}O_2)_2Cu$.

Derivate: Hypogäasäureäthylester $C_{15}H_{29}CO_2C_2H_5$. Nicht flüchtiges Öl, das sich nur schwer in Alkohol löst.

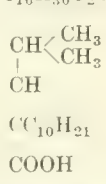
Gaidinsäure $C_{16}H_{30}O_2$. Hypogäasäure wird mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt, bis NO_2-Dämpfe entweichen und dann rasch abgekühlt. Schmelzp. 39°. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit 2 Atomen Brom.

Lycopodiumölsäure, Tanacetumölsäure.

Mol.-Gewicht 254,24.

Zusammensetzung: 75,52% C, 11,89% H, 12,59% O.

$C_{16}H_{30}O_2$.



Vorkommen: Im fetten Öl der Sporen von Lycopodium clavatum[4]). [Bukowski[5]) vermochte die Säure in dem Lycopodiumöl nicht aufzufinden.] Im Extrakt der Rainfarnblüten[6]).

Darstellung: Das Lycopodiumöl wird mit Bleioxyd verseift und die ätherlöslichen Bleisalze extrahiert. Die Säure wird durch Phosphorsäure freigemacht und mit Äther ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblich gefärbte Flüssigkeit von wachsartigem Geruch. Erstarrt in fester Kohlensäure zu einer körnigen Masse. Spez. Gewicht 0,9053 bei 15,6°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol. Oxydiert sich an der Luft. Beim Erhitzen über 200° tritt Zersetzung ein. Bei 14tägigem Stehen mit Salpetersäure geht die Säure durch Umlagerung in eine bei 15,5—17° schmelzende isomere Säure über. Beim Schmelzen mit Kali treten Laurinsäure, Isobuttersäure und Essigsäure auf. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Isobutylessigsäure, Monoxycaprinsäure und eine Dioxypalmitinsäure vom Schmelzp. 113° gebildet.

[1]) Gößmann u. Scheven, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 230 [1855].
[2]) Schroeder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 22 [1867].
[3]) Schoen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 253 [1888].
[4]) Langer, Archiv d. Pharmazie **227**, 241, 289, 625 [1889].
[5]) Bukowski, Chem.-Ztg. **13**, 174 [1889].
[6]) Mathes u. Serger, Archiv d. Pharmazie **247**, 418 [1909].

Asellinsäure.

Mol.-Gewicht 268,26.
Zusammensetzung: 76,04% C, 12,03% H, 11,93% O.

$C_{17}H_{32}O_2$.

Vorkommen: Im Japanfischtran[1]). Gibt mit Kaliumpermanganat eine Dioxyheptadecylsäure vom Schmelzp. 114—116°.

Ölsäure, Oleinsäure, Elainsäure.

Mol.-Gewicht 282,27.
Zusammensetzung: 76,52% C, 12,15% H, 11,33% O.

$C_{18}H_{34}O_2 = CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7COOH$.

Frei in der Veilchenwurzel[2]) und im Fliegenpilz[3]). Als Glycerid in den meisten flüssigen und festen Fetten[4]), besonders reichlich in fetten Ölen, wie Mandelöl, Olivenöl, Leinöl[5]) und Tabaksamenöl[6]). Im menschlichen Harn[7]).

Bildung: Bei der trocknen Destillation des Gummiharzes[8]). Neben Isoölsäure aus Jodstearinsäure mit alkoholischem Kali[9]).

Darstellung: Ein passendes Ausgangsmaterial, vorteilhaft Mandelöl, Olivenöl oder Schweineschmalz, wird mit Kalilauge verseift und die Säuren durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die freien Säuren digeriert man bei 100° mit Bleioxyd und extrahiert das ölsaure Blei mit Äther oder nach einem Vorschlag von Saunders[10]) bei 65° mit der gleichen Menge Alkohol vom spez. Gewicht 0,82. Zur weiteren Reinigung führt man die Ölsäure in das Bariumsalz über, das durch Umkrystallisieren leicht rein zu erhalten ist.

Nachweis und Bestimmung: 1. Nachweis neben gesättigten Fettsäuren: Man löst etwas Baumwolle in konz. Schwefelsäure, fügt einige Tropfen des zu untersuchenden Öls zu und läßt unter Schütteln Wasser zutropfen. Bei Gegenwart von Ölsäure tritt erst Rot-, dann Violettfärbung ein. Gesättigte Fettsäuren zeigen die Reaktion nicht[11]). 2. Spektralreaktion von Lifschütz[12]). Ein Tropfen Oleinsäure wird in 3—4 ccm Eisessig gelöst, mit einem Tropfen möglichst wasserarmer Chromsäurelösung in Eisessig versetzt und die Lösung mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure gemischt stehen gelassen. Die grüne Farbe der klaren Lösung verblaßt schnell, um einer violett- bis kirschroten Platz zu machen, die während der ersten Zeit immer stärker wird. Das Absorptionsspektrum zeigt ein breites Band im Grün, dicht am Blau, ein schmäleres, schwaches Band nahe am Gelb und einen noch schwächeren Streifen zwischen Gelb und Orange.

Der Nachweis von Ölsäure neben den Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ erfolgt durch Trennung der Bariumsalze mittels Benzols, dem 5% abs. Alkohol zugesetzt sind. 100 ccm dieser Mischung lösen bei 11° 0,018—0,023 g ölsaures Barium[13]). Trennung von Stearinsäure durch Alkohol-Essigsäure[14]).

Physiologische Eigenschaften: Mechanismus der Resorption und Synthese der Ölsäurederivate im Darm[15]). Lipase aus der Dünndarmschleimhaut von Schwein, Schaf und Pferd synthetisiert Ölsäure und Glycerin, diejenige aus der Dünndarmschleimhaut von Hund und

---

[1]) Fahrion, Chem.-Ztg. **17**, 684 [1893].
[2]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2676 [1893].
[3]) Heinisch u. Zellner, Monatshefte f. Chemie **25**, 537 [1904].
[4]) Chevreul, Recherches sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823. S. 75.
[5]) Erdmann u. Bedford, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1324 [1909].
[6]) Ampola u. Scurti, Gazzetta chimica ital. **34**, 2, 315 [1904].
[7]) Hybinette, Skand. Archiv f. Physiol. **7**, 380 [1897].
[8]) Etard u. Wallée, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1603 [1905].
[9]) Lebedew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 61 [1894].
[10]) Saunders, Jahresber. d. Chemie **1880**, 831.
[11]) Manea, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1702.
[12]) Lifschütz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 446 [1908].
[13]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 161 [1903].
[14]) David, Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 622 [1879].
[15]) Noll, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., Suppl. 148 [1908]. — S. auch Rossi, Biochem. Centralbl. **1909**, 351.

Rind nicht[1]). Freie Ölsäure hemmt die Spaltung der Ölsäureglyceride durch Pankreasferment[2]). Hämolytische Wirkungen der Ölsäure[3]). Einfluß des Cholesterins auf die Ölsäurehämolyse[4]). Bei andauernder Zufuhr von Ölsäure kommt ihre hämolytische Wirkung auch innerhalb des Organismus zustande. Bei Hunden und Kaninchen nimmt die Zahl der roten Blutkörperchen und der Hämoglobingehalt konstant ab[5]). Ölsäure und Botryocephalusanämie[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ölsäure krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 14°. Bei gewöhnlicher Temperatur stellt sie ein farb- und geruchloses Öl dar, das das spez. Gewicht 0,898 bei 14° besitzt und unter 100 mm Druck bei 285,5—286°, unter 10 mm Druck bei 223°[7]), unter 0,25 mm bei 166° siedet[8]). Die alkoholische Lösung der reinen Ölsäure rötet blaues Lackmuspapier nicht. Beim Stehen an der Luft oxydiert sie sich unter Bräunung und reagiert dann sauer, wahrscheinlich infolge des Auftretens von Azelainsäure, Sebacinsäure und niederen Fettsäuren[9]). Zersetzung bei jahrelangem Aufbewahren[10]). Mit auf 250° erhitztem Wasserdampf ist Ölsäure unzersetzt flüchtig[11]). Molekularlichtbrechungsvermögen 141,39[12]). Molekulare Verbrennungswärme 2682 Cal.[13]). Kryoskopisches Verhalten[14]). Esterifizierungskonstante[15]). Ölsäure wird von Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 200—215° zu Stearinsäure reduziert[16]).

Reduktion durch Elektrolyse der salzsauren oder schwefelsauren Lösung[17]), sowie Hydrierung unter dem Einfluß von Nickel[18]), Kupfer[19]), Kobalt[20]), Palladium[21]) oder Platin[22]) liefern ebenfalls Stearinsäure. Ölsäure verbindet sich direkt mit Brom. Wärmetönung bei der Reaktion[23]). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht 9, 10-Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 136,5°[24]), außerdem Azelainsäure, Pelargonsäure und wenig Oxalsäure[25]). Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure liefert Azelain- und Pelargonsäure[25]). Bei sukzessiver Einwirkung von unterchloriger Säure und Kalilauge entsteht eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 99,5°, ein Stereoisomeres des mit Permanganat sich bildenden Oxydationsproduktes[26]). Oxydation mit Ammoniumpersulfat in starker Schwefelsäure führt ebenfalls zu der bei 99,5° schmelzenden Säure[27]). Beim Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff in eine Chloroformlösung der Ölsäure entsteht Ölsäureozonidperoxyd $C_{18}H_{34}O_6$,

[1]) Hamsik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 1 [1909].
[2]) Kalabukow u. Terroine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 712 [1908].
[3]) Noguchi, Biochem. Zeitschr. **4**, 25 [1907]; **6**, 327 [1907]. — Hecker, Arbeiten d. Frankf. Instit. f. experim. Therapie **1907**, 39. — v. Dungern u. Coca, Berl. klin. Wochenschr. **45**, 348 [1908]. — v. Knaffl-Lenz, Biochem. Zeitschr. **20**, 1 [1909]. — Hessberg, Biochem. Zeitschr. **20**, 349 [1909].
[4]) Meyerstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **60**, 385 [1909].
[5]) Faust u. Schmincke, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Suppl. S. 171 (Schmiedeberg-Festschrift).
[6]) Faust, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **57**, 367 [1907].
[7]) Krafft u. Noerdlinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 819 [1889].
[8]) Fischer u. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2158 [1902].
[9]) Skala, Chem. Centralbl. **1898**, I, 439.
[10]) Senkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 434 [1898].
[11]) Bolley u. Borgmann, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 187.
[12]) Eijkman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 162 [1893].
[13]) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 416 [1892].
[14]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **83**, 1428 [1903].
[15]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **95**, 315 [1909].
[16]) Goldschmidt, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1876**, 579.
[17]) Petersen, Chem. Centralbl. **1905**, II, 305.
[18]) Erdmann, Chem. Centralbl. **1909**, II, 667. — Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 73 [1909].
[19]) Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 73 [1909]. — Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2091 [1909].
[20]) Fokin, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1324.
[21]) Paal u. Roth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2283 [1908].
[22]) Fokin, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1996.
[23]) Luginin, Chem. Centralbl. **1907**, II, 134.
[24]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 300 [1886].
[25]) Edmed, Journ. Chem. Soc. **73**, 627 [1898].
[26]) Albitzky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 72 [1900].
[27]) Albitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2910 [1900].

das beim Waschen mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung in das normale Ozonid $C_{18}H_{34}O_3$ übergeht. Bei der Spaltung mit Wasser liefert letzteres Azelainsäure und ihren Halbaldehyd, Nonylaldehyd und Pelargonsäure[1]). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 80—85° entsteht Stearolacton[2]). Beim Kochen mit Mercuriacetat nimmt die Ölsäure Quecksilber auf[3]).

Durch wenig salpetrige Säure geht die Ölsäure in die stereoisomere Elaidinsäure über, die bei 44—45° schmilzt. Mit wenig Stickstoffperoxyd entsteht Nitrooxyölsäure[4]) und ihr Salpetrigsäureester, mit größeren Mengen Elaidinsäure. Beim Erhitzen mit aktiver Methyläthylessigsäure auf 350° im Rohr entsteht ein optischaktives Kohlenwasserstoffgemenge[5]).

Salze: Leitfähigkeit der Salze[6]). Aussalzbarkeit der Seifen[7]). $C_{18}H_{33}O_2NH_4$. Bei Zimmertemperatur flüssige Krystalle. Doppelbrechung[8]). $C_{18}H_{33}O_2Li$. Durch Fällen des Kalisalzes mit Lithium acetat. Weißer, flockiger Niederschlag, aus Alkohol kleine Krystallbüschel[9]). Löslichkeit in Wasser von 18°: 0,0674 : 100, in Alkohol von 18°: 0,9084 : 100. Unlöslich in Äther und Benzol. — $C_{18}H_{33}O_2Na$. Schmelzp. 232—235°. Ölsaures Natrium bewirkt eine durch Calcium nicht beeinflußbare Brachykardie[10]). Verhalten gegen Tuberkelbacillen[11]). Krystalle aus abs. Alkohol. Löst sich bei 12° in 10 T. Wasser, bei 13° in 20,6 T. Alkohol und 100 T. siedendem Äther (Chevreul). Bildet den Hauptbestandteil der medizinischen Seife. — $C_{18}H_{33}O_2K$. Bei gewöhnlicher Temperatur durchscheinende Gallerte, die Doppelbrechung zeigt[8]). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch viel Wasser wird das Salz unter Abscheidung des unlöslichen sauren Kaliumsalzes zerlegt. Löslich in Äther. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Mg$. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca$. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Sr$. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$. In Wasser unlösliches Krystallpulver. Löslichkeit in organischen Solvenzien[12]). Ceroleat, schmalzartige Masse[13]). Thoriumoleat[14]). — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$. — $(C_{18}H_{32}O_2)_2Hg$. Schmelzp. 102—103°[15]). — $(C_{18}H_{32}O_2)_2Pb$. Pulver vom Schmelzp. 80°. Leicht löslich in Äther. Bildet den Hauptbestandteil des Bleipflasters der Apotheken. Das basische Bleioleat ist unlöslich in Aklohol und Äther. — $(C_{18}H_{33}O_2)_3Al$. Gallerte. Unlöslich in heißem Alkohol, leicht in Äther und Benzol. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Mn$[16]). Fleischfarbener Niederschlag. Wenig löslich in heißem Alkohol; leicht in Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Fe$[16]). Rotbrauner Niederschlag, der in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Mangansalz ähnelt. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Cu$. Krystallisiert in Stäbchen, die sich wie flüssige Krystalle verhalten[17]). Leicht löslich in Äther.

Derivate: Methyloleat $C_{18}H_{33}O_2CH_3$. Siedep. 212—213° bei 15 mm[18]). Dichte 0,879 bei 18°[19]).

Äthyloleat $C_{18}H_{33}O_2C_2H_5$. Mol.-Gewicht 310,3. Zusammensetzung: 77,34% C, 12,34% H, 10,32% O. Öl vom spez. Gewicht 0,871 bei 16°[19]).

Santalololeat $C_{18}H_{33}O_2C_{15}H_{25}$. Helles Öl von neutraler Reaktion[20]).

[1]) Harries u. Thieme, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 333, 354 [1905]. — Harries u. Türk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3732 [1906].
[2]) Shukow u. Schestakow, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1414.
[3]) Leys, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 543 [1907].
[4]) Egoroff, Chem. Centralbl. **1904**, I, 260.
[5]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 199 [1907].
[6]) Dennhardt, Wied. Annalen d. Physik **67**, 325 [1899].
[7]) Cohn, Chem.-Ztg. **31**, 855 [1907].
[8]) Sommerfeldt, Physikal. Zeitschr. **9**, 234 [1908]. — Wallerant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 694 [1907].
[9]) Schoen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 263 [1889]. — Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 559 [1903].
[10]) Januschake, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 363 [1909].
[11]) Zeuner, Zeitschr. f. Tuberkulose **15**, 135 [1909].
[12]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **2**, 1 [1899]; **6**, 161 [1903].
[13]) Morgan u. Cahen, Pharmaceut. Journ. [4] **24**, 428 [1907].
[14]) Martindale, Pharmaceut. Journ. [4] **21**, 149 [1905].
[15]) Tishbourne, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1885**, 1443.
[16]) Schoen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 266 [1888].
[17]) Richter, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 1614 [1907].
[18]) Haller u. Youssouffian, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 803 [1906].
[19]) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] **65**, 399 [1837].
[20]) v. Heyden, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1469.

α-Monoolein $C_{21}H_{40}O_4$

$CH_2OCOC_{17}H_{33}$
$CHOH$
CH_2OH

Aus Monochlorhydrin mit Natriumoleat bei 140° im Einschmelzrohr. Bei 0° erstarrendes Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum[1]). Synthese eines Monooleins durch Pankreasferment[2]).

α-Diolein $C_{39}H_{72}O_5$

$CH_2OCOC_{17}H_{33}$
$CHOH$
$CH_2OCOC_{17}H_{33}$

Aus Dichlorhydrin und Natriumoleat bei 140—150° im Rohr[1]). Bei 0° erstarrendes Öl.

β-Diolein $C_{39}H_{72}O_5$

$CH_2OCOC_{17}H_{33}$
$CHOCOC_{17}H_{33}$
CH_2OH

β-Diolein

Flüssig. Aus β-Dichlorhydrin und Natriumoleat.

Oleodipalmitin $C_{53}H_{100}O_6 = C_3H_5(OCOC_{15}H_{31})_2(OCOC_{17}H_{33})$. Im Oleum stillingiae und Kakaofett. Schmelzp. 37°[3]).

β-Oleo-α-distearin $C_{57}H_{108}O_6$

$CH_2OCOC_{17}H_{35}$
$CHOCOC_{17}H_{33}$
$CH_2OCOC_{17}H_{35}$

Durch 10stündiges Erhitzen von α-Distearin mit Ölsäure auf 200° unter vermindertem Druck[4]). Aus Distearin und Ölsäureanhydrid im Kohlensäurestrom bei 170°. Kleine weiße Krystalle, die in Äther leicht, in Alkohol schwer löslich sind[5]).

Oleodistearin $C_{57}H_{108}O_6 = C_3H_5(OCOC_{17}H_{35})_2OCOC_{17}H_{33}$ im Kakaofett und im Mkanifett. Schmelzp. 44°[4]).

Triolein

$CH_2OCOC_{17}H_{33}$
$CHOCOC_{17}H_{33}$
$CH_2OCOC_{17}H_{33}$

Mol.-Gewicht 888,97. Zusammensetzung: 76,94% C, 12,26% H, 10,80% O. Aus Tribromhydrin und Natriumoleat bei 180°. Flüssig. Erstarrt bei —5°. Destilliert im Vakuum nicht ganz unzersetzt bei 235—240°[6]).

Mannitandeolein $C_6H_{10}O_5(C_{18}H_{33}O)_2$. Wachsartige Masse.

Monobromölsäure $C_{18}H_{33}O_2Br$. Aus Dibromstearinsäure mit alkoholischem Kali. Bei weiterer Einwirkung von alkoholischem Kali bei 100° entsteht Stearolsäure[7]).

Oleinsäurechlorid[8]) $C_{17}H_{33}COCl$. Farblose Flüssigkeit. Siedep. unter 13,5 mm Druck 213°.

Oleinsäureanhydrid $\begin{matrix}C_{17}H_{33}CO\\C_{17}H_{33}CO\end{matrix}\!\!>\!O$. Aus Ölsäure und Essigsäureanhydrid bei 150° im Rohr[9]). Schmelzp. 22—24°.

[1]) Guth, Zeitschr. f. Biol. [2] **26**, 91 [1903].
[2]) Pottevin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 378 [1904].
[3]) Klimont, Monatshefte f. Chemie **26**, 563 [1905].
[4]) Kreis u. Hafner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2766 [1903].
[5]) Grün u. Schacht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1782 [1907].
[6]) Guth, Zeitschr. f. Biol. [2] **26**, 92 [1903].
[7]) Overbeck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 47 [1866].
[8]) Krafft u. Tritschler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3584 [1900].
[9]) Albitzky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1070.

Ölsäureamid $C_{17}H_{33}CONH_2$. Beim Einwirken von alkoholischem Ammoniak auf Mandelöl[1]) oder Haselnußöl[2]) in der Kälte.

Darstellung: 20 g Ölsäure werden mit 4 g Phosphortrichlorid zunächst in der Kälte zusammengebracht, schließlich ganz gelinde erwärmt. Nach Eintröpfeln des Gemisches in stark gekühltes konz. wässeriges Ammoniak scheidet sich das Amid in großer Menge aus. Es wird zunächst mit 2proz. Natronlauge von Ölsäure befreit, dann zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert[3]). Schmelzp. 75—76°.

Ölsäurephenylhydrazid $C_{17}H_{33}CONHNHC_6H_5$. Krystalle vom Schmelzp. 72—73 [4]).

Ölsäureozonidperoxyd $C_{18}H_{34}O_6$. Entsteht beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch eine Lösung der Ölsäure in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform[5]). Dickflüssiges Öl, das beim Waschen mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung unter Verlust eines Atomes Sauerstoff in das normale Ozonid übergeht. Spez. Gewicht bei 22,5° 1,049. Brechungsindex für Natriumlicht bei 22,5° 1,47113.

Ölsäureozonid $C_{18}H_{34}O_5$. Wird beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Nonylaldehyd, Pelargonsäure, Azelainsäure und Azelainsäurehalbaldehyd gespalten. Dünnflüssiges Öl, entsteht direkt beim Ozonisieren in Eisessiglösung[6]).

Elaidinsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure[6]) oder Natriumbisulfit lagert sich die Ölsäure in die stereoisomere Elaidinsäure um. Elaidinsäure krystallisiert aus Alkohol in Blättern, schmilzt bei 51—52° und destilliert fast unzersetzt unter 100 mm Druck bei 287,5—288°. Siedep. bei 10 mm Druck 225°, bei 0 mm 154° [7]). Molekulares Lichtbrechungsvermögen 141,11 [8]). Molekulare Verbrennungswärme 2664,3 Cal. Spez. Gewicht bei 79,4°: 0,8505. Das Ozonid der Elaidinsäure liefert die gleichen Spaltprodukte, wie dasjenige der Ölsäure, nämlich Nonylaldehyd, Pelargonsäure, Azelainsäure und ihren Halbaldehyd[9]).

Rapinsäure.

Mol.-Gewicht 282,27.

Zusammensetzung: 76,52% C, 12,15% H, 11,33% O.

$C_{18}H_{34}O_2$ [10]).

Vorkommen: Als Glycerid im Rüböl[11]).

Darstellung: Rüböl wird mit alkoholischem Kali verseift, die Fettsäuren mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Zinkacetatlösung gefällt. Die Zinksalze reinigt man durch Umschmelzen auf Wasser, trocknet sie und behandelt sie so lange mit kaltem Äther, als erhebliche Mengen in Lösung gehen. Die Ätherauszüge werden filtriert und verdampft; den Rückstand kocht man mit Alkohol aus, aus dem sich beim Erkalten rapinsaures Zink als weiße, krystallinische Masse abscheidet. Aus dem Zinksalz erhält man die reine Säure durch Erhitzen mit Weinsäurelösung. Man wäscht sie mehrfach mit Wasser und filtriert zur Entfernung des Wassers durch ein trocknes Filter.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rapinsäure gibt bei der Behandlung mit salpetriger Säure keine feste Säure. Sie erstarrt nicht in der Kälte. Bei der Kalischmelze scheint Stearinsäure zu entstehen. Bei der Behandlung mit Phosphortrijodid und Wasser bildet sich eine Säure $C_{18}H_{35}O_2J$, die durch nascierenden Wasserstoff in Stearinsäure übergeführt wird[10]).

$C_{18}H_{33}O_2Na$. Durch Kochen der Säure in alkoholischer Lösung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion. Gallertartige Masse. — $C_{18}H_{33}O_2Ag$.

---

[1]) Rowney, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1856**, 532.
[2]) Carlet, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1859**, 368.
[3]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2349 [1898].
[4]) Duden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 122 [1893].
[5]) Harries u. Thieme, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 357 [1905].
[6]) Harries u. Türk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3737 [1906].
[7]) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1325 [1896].
[8]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 163 [1893].
[9]) Harries u. Thieme, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 356 [1905].
[10]) Zellner, Monatshefte f. Chemie **17**, 311 [1896].
[11]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2389 [1887].

Petroselinsäure.

Mol.-Gewicht 282,27.
Zusammensetzung: 76,52% C, 12,15% H, 11,33% O.

$C_{18}H_{34}O_2$. Wahrscheinlich $CH_3(CH_2)_{10}CH : CH(CH_2)_4COOH$.

Vorkommen: An Glycerin gebunden im Petersilienöl[1]).

Darstellung: Durch Isolierung des Glycerids (s. unten) aus Petersilienöl und Verseifen desselben mit alkoholischem Kali.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 33—34°. Erstarrungspunkt 27°. Spez. Gewicht 0,8681 bei 40°. Brechungsindex 1,4533 bei 40°. Jodzahl 90,7.

Mit Brom entsteht ein schwer lösliches öliges Dibromid, das allmählich erstarrt. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 122° erhalten. Aus dem Dibromid bildet sich beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali unter Druck eine Stearolsäure vom Schmelzp. 54°. Diese geht durch Addition von einem Molekül Wasser in eine Ketosäure $C_{18}H_{34}O_3$ vom Schmelzp. 80° über. Das Oxim der Ketosäure spaltet sich bei der Beckmannschen Umlagerung in Undecylamin, Laurinsäure und Pimelinsäure.

Salze: $(C_{18}H_{33}O_2)_2Mg$. Nadeln aus verdünntem Alkohol. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$. Nadeln aus Benzol-Alkohol. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$. Weiße Nadeln. — $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Äther, leicht in warmem Äther. — $C_{18}H_{33}O_2Ag$. **Petroselinamid.** Weiße Nadeln. Schmelzp. 76°. — $C_{18}H_{33}ONH_2$. **Petroselinsäuretriglycerid.** Ist im Öl des Petersiliensamens vorhanden und läßt sich daraus durch Ausfrieren in schönen Nadeldrusen gewinnen. Brechungsindex bei 40° 1,4619. Schmelzp. 32°. Erstarrungsp. 16,5°.

Säure $C_{18}H_{34}O_2$ aus Hefenfett.

Mol.-Gewicht 282,27.
Zusammensetzung: 76,52% C, 12,15% H, 11,33% O.

$C_{18}H_{34}O_2$.

Vorkommen: Im Hefenfett[2]).

Darstellung: Aus den über 200° siedenden Anteilen der Säuren aus den löslichen Bleisalzen des Hefefetts (s. oben Säure $C_{12}H_{20}O_2$). Siedep. 210—220°.

Jecorinsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

Im Sardinentran als Triglycerid[3]).

Döglingsäure.

Mol.-Gewicht 296,29.
Zusammensetzung: 76,95% C, 12,25% H, 10,80% O.

$C_{19}H_{36}O_2$.

Vorkommen: Als Glycerid im Döglingtran von Balaena rostrata[4]).

Darstellung: Der Döglingtran wird mit Bleioxyd verseift und das döglingsaure Blei durch Äther von den Salzen der gesättigten Fettsäuren getrennt. Schmelzp. 16°.

$(C_{19}H_{35}O_2)_2Ba$. Wird durch Fällung mit Bariumacetat erhalten. Krystalle aus Alkohol.

Döglingsäureäthylester $C_{19}H_{35}O_2C_2H_5$. Ölig.

Die Einheitlichkeit der Döglingsäure ist höchst fraglich. Wahrscheinlich hat es sich um ein Gemisch aus Ölsäure und Gadoleinsäure gehandelt[5]).

[1]) Vongerichten u. Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1638 [1909].
[2]) Hinsberg u. Roos, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 11 [1903].
[3]) Fahrion, Chem.-Ztg. **17**, 521 [1893].
[4]) Scharling, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1847/48**, 567.
[5]) Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3574 [1906].

Jecoleinsäure.

Als Jecoleinsäure bezeichnete Heyerdahl[1]) die Muttersubstanz einer Bromverbindung $C_{19}H_{36}O_2Br_2$ und einer Dioxysäure $C_{19}H_{36}O_2(OH)_2$ vom Schmelzp. 114 bis 116°, die er aus Dorschlebertran erhalten hatte. Nach den zitierten Untersuchungen von Bull[2]) kann eine derartige Säure im Dorschlebertran nicht in erheblicher Menge vorhanden sein.

Gadoleinsäure.

Mol.-Gewicht 310,3.

Zusammensetzung: 77,34% C, 12,34% H, 10,32% O.

$$C_{20}H_{38}O_2.$$

Vorkommen: In reichlicher Menge im Dorschleberöl. Im Heringsöl, im Waltran[3]).

Darstellung: Die Fettsäuren des Dorschleberöls werden in die Methylester übergeführt und diese im Vakuum fraktioniert destilliert. Die unter 10 mm bei 223—225° siedenden Anteile werden verseift, die eine Hälfte der erhaltenen Fettsäure mit alkoholischem Kali neutralisiert und dann zu der heißen Lösung die andere Hälfte der Säure zugefügt. Beim Abkühlen scheidet sich eine große Menge des sauren Kalisalzes der Gadoleinsäure ab, das 2mal aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man setzt die Säure mit Salzsäure in Freiheit und krystallisiert sie aus eiskaltem Alkohol um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 24,5°. Säurezahl 180,5. Jodzahl 80,3. Bei der Oxydation der Gadoleinsäure in eiskalter alkalischer Lösung entsteht eine Dioxysäure $C_{20}H_{38}O_2(OH)_2$ vom Schmelzp. 127,5—128°. Das saure und das neutrale Kalisalz sind schwer löslich in Äther. Das Bleisalz steht in Hinsicht der Ätherlöslichkeit zwischen der Erucasäure und Ölsäure.

Erucasäure.

Mol.-Gewicht 338,32.

Zusammensetzung: 78,03% C, 12,51% H, 9,46% O.

$$C_{22}H_{42}O_2 = CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_{11}COOH.$$

Vorkommen: Als Glycerid im Öl des schwarzen und weißen Senfs[3]). Im Rüböl[4]). Im Traubenkernöl[5]). Im Öl von Tropaeolum maius[6]). Im Dorschleberöl[7]).

Darstellung: Rüböl wird mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol größtenteils verjagt und die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden. Man löst dieselben in der dreifachen Menge 95 proz. Alkohols und kühlt die Lösung auf 0° ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Erucasäure aus. Man preßt sie scharf ab und krystallisiert sie nochmals in gleicher Weise um[8]).

Physiologisches Eigenschaften: Nach Verfütterung von Rüböl an einen Hund konnte I. Munk konstatieren, daß Erucasäure in das Körperfett des Versuchstieres eingetreten war[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erucasäure krystallisiert aus Alkohol in langen feinen Nadeln vom Schmelzp. +34°. Siedep. unter 10 mm Druck 254,5°[10]), unter 0 mm Druck 179°[11]). Molekulare Verbrennungswärme 3291,7 Cal.[12]). Spez. Gewicht 0,8602

[1]) Heyerdahl, Chem. Centralbl. **1896**, I, 171; Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1895**, 2941; **1896**, 828.

[2]) Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3574 [1906].

[3]) Darby, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 1 [1849].

[4]) Websky, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1853**, 443.

[5]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 442 [1871]. — Ulzer u. Zumpfe, Österr. Chem.-Ztg. **8**, 121 [1905].

[6]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **237**, 472 [1899].

[7]) Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3575 [1906].

[8]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3320 [1886].

[9]) Munk, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1883**, physiol. Abt., S. 273; Virchows Archiv **95**, 407 [1884].

[10]) Krafft u. Nördlinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 819 [1889].

[11]) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1325 [1896].

[12]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **42**, 368 [1892].

bei 55°. Molekularbrechungsvermögen 171,64[1]). Erucasäure löst sich sehr leicht in Alkohol. Mit Brom bildet sie Dibrombehensäure. Schmelzendes Kali spaltet sie in Arachinsäure und Essigsäure[2]). Durch Jodwasserstoff und roten Phosphor wird sie zu Behensäure reduziert. Konz. Salpetersäure oxydiert zu Brassylsäure $COOH(CH_2)_{11}COOH$ und Pelargonsäure[3]). Durch aufeinanderfolgende Einwirkung von unterchloriger Säure und Kalilauge auf Erucasäure entsteht eine Dioxysäure vom Schmelzp. 99—100°[4]). Die gleiche Säure wird durch Oxydation der Erucasäure mit Ammoniumpersulfat in starker Schwefelsäure erhalten, während bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung eine isomere Dioxysäure vom Schmelzp. 131 bis 132° entsteht[5]). Isomerisationsverhältnisse[6]). Durch Addition und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff entsteht Isoerucasäure vom Schmelzp. 54°[7]). Der Übergang in die stereoisomere Brassidinsäure läßt sich durch Bromwasserstoff[8]), Salpetersäure[9]), salpetrige Säure[10]) oder schweflige Säure[11]) bewerkstelligen. Molekulare Lösungswärme in verschiedenen Solvenzien[12]). Erucasäure addiert direkt 2 Atome Brom. Wärmetönung bei der Addition von Brom 29 120 Cal. Bei der trocknen Destillation mit Baryt im Vakuum entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{42}$[13]). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 75—85° entsteht Behenolacton $CH_3(CH_2)_{17}CH(CH_2)_2CO$, kleine, glänzende Täfelchen vom Schmelzp. 63,5°[14]).

Esterifizierungskonstante[15]).

Salze: $C_{22}H_{41}O_2Na$. Schmelzp. 230—235°. — $(C_{22}H_{41}O_2)_2Ba$. Schwarzwarzen aus viel Alkohol. — $(C_{22}H_{41}O_2)_2Pb$. Schwer löslich in kaltem Äther, leicht in warmem[16]), sehr leicht in heißem Benzol. — $C_{22}H_{41}O_2Ag$.

Derivate: Erucasäuremethylester $C_{22}H_{41}O_2CH_3$. Siedet unter 10 mm Druck bei 239—240°[17]).

Erucasäureäthylester $C_{22}H_{41}O_2C_2H_5$. Farbloses, geruchloses Öl. Siedet unzersetzt oberhalb 360°[18]).

Dierucin $C_3H_5(OH)(OCOC_{21}H_{41})_2$. Setzt sich bei längerem Lagern von Rüböl in den Fässern ab, läßt sich durch Lösen in wenig Äther und Fällen mit Alkohol reinigen und bildet dann prachtvolle Krystalle vom Schmelzp. 47°. Leicht löslich in Äther, Ligroin und kochendem Alkohol; fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Trierucin $C_3H_5(OCOC_{21}H_{41})_3$. Läßt sich leicht aus Tropaeolumöl durch Ausfrieren gewinnen. Durch Erhitzen von Dierucin mit Erucasäure auf 300°. Weiße Krystallmasse vom Schmelzp. 31°. Äußerst leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin; schwer in kaltem Alkohol. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es gespalten, durch salpetrige Säure in Tribrassidin umgewandelt[19]).

Erucasäureanhydrid $\begin{matrix}C_{21}H_{41}CO\\C_{21}H_{41}CO\end{matrix}O$. Entsteht bei der Umsetzung gleicher Moleküle Erucasäure und Phosphortrichlorid[20]) oder bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Erucasäure[21]). Schmelzp. 47—50°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwer in kaltem Alkohol.

---

[1]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 163 [1893].
[2]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 444 [1871].
[3]) Fileti u. Ponzio, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 395 [1893].
[4]) Albitzky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 73 [1900].
[5]) Albitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2910 [1900]. — Hazura, Sitzungsber. d. Wiener Akad., mathem.-naturw. Kl. **1886**, 866.
[6]) Albitzky, Chem. Centralbl. **1903**, I, 318.
[7]) Ponzio, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 50 [1904].
[8]) Ponzio, Gazzetta chimica ital. **35**, II, 397 [1905].
[9]) Haussknecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 54 [1867].
[10]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3321 [1886].
[11]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 78 [1867].
[12]) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 436.
[13]) Schaal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4784 [1907].
[14]) Shukow u. Schestakoff, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1414.
[15]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **95**, 319 [1909].
[16]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 443 [1871].
[17]) Bull, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3575 [1906].
[18]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3324 [1886].
[19]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2386 [1887].
[20]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3325 [1886].
[21]) Albitzky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1070.

Erucasäureamid $C_{21}H_{41}CONH_2$. Entsteht beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Anhydrids[1]) und beim Auflösen des rohen Erucylchlorids in wässerigem Ammoniak[2]). Schmelzp. 84°. Beim Destillieren mit Phosphorpentoxyd entsteht Brassidinsäurenitril[2]).

Erucasäureanilid $C_{21}H_{41}CONHC_6H_5$. Krystalle vom Schmelzp. 78°.

Erucasäurephenylhydrazid $C_{21}H_{41}CONHNHC_6H_5$. Weißes, leichtes Krystallpulver vom Schmelzp. 82°.

Brassidinsäure: Stereoisomer mit Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$. Bildung siehe oben unter Eigenschaften der Erucasäure. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 55—66°. Spez. Gewicht 0,8585 bei 57,1°. Molekulares Brechungsvermögen 171,61. Molekulare Verbrennungswärme 2384,6 Cal. Aufeinanderfolgende Behandlung mit unterchloriger Säure und Kalilauge liefert die Dioxysäure vom Schmelzp. 131—132°, während durch MNO_4K das bei 99—100° schmelzende Isomere gebildet wird. Halogen- und Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Erucasäure siehe S. 1018.

Ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$.

Sorbinsäure.

Mol.-Gewicht 112,06.

Zusammensetzung: 64,25% C, 7,19% H, 28,56% O.

$$C_6H_8O_2 = CH_3CH : CHCH : CHCOOH.$$

Vorkommen: Im Saft der unreifen Vogelbeeren[3]).

Bildung: Bei der Kondensation von Crotonaldehyd[4]) oder Aldol[5]) mit Malonsäure durch Vermittlung von Pyridin. Durch Wasserabspaltung aus der Säure $CH_3CH : CHCHOH—CH_2COOH$, die durch Bromessigestersynthese zugänglich ist[6]).

Darstellung: 1. Aus Vogelbeeren. Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Kalk unvollständig neutralisiert, das auskrystallisierte saure äpfelsaure Calcium entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure destilliert. Das Destillat wird mit Soda neutralisiert, eingeengt und mit Schwefelsäure zerlegt. Die rohe ölige Säure erwärmt man zur Zersetzung des beigemengten Lactons $C_6H_8O_2$ gelinde mit etwas festem Kali. 2. Synthetisch. 3. Ein Gemenge von 30 g Aldol, 60 g Malonsäure und 60 g Pyridin wird 4—6 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt, bis fast keine Kohlensäure mehr entweicht. Das erkaltete Gemisch wird sodaalkalisch gemacht und durch Äther von Pyridin und Aldol befreit. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Das Ätherextrakt wird mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, aus dem sich reichlich kleine, weiße Krystalle von Sorbinsäure ausscheiden. Das Öl wird durch kurzes Erwärmen im Vakuum von Essigsäure befreit und liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure weitere Mengen Sorbinsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zollange Nadeln aus 33proz. Alkohol. Schmelzp. 134,5°. Siedep. 228° unter Zersetzung. Unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf. Neutralisationswärme 12,9 Cal.[7]). Molekulare Verbrennungswärme 745,9 Cal.[8]) Esterifizierungskonstante[9]). Dissoziationskonstante $1{,}73 \cdot 10^{-5}$[10]). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas in heißem, leicht in Alkohol und Äther.

Durch Natriumamalgam wird die Sorbinsäure zur Hydrosorbinsäure $CH_3CH_2CH : CHCH_2COOH$ reduziert. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung liefert sie ein Dibromid und Tetrabromid, mit Bromwasserstoff Dibromcapronsäure, mit Jodwasserstoff Monojodcapronsäure. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Traubensäure,

[1]) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3326 [1886].
[2]) Krafft u. Tritschler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3585 [1900].
[3]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 129 [1859].
[4]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2141 [1900].
[5]) Riedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **361**, 89 [1908].
[6]) Jaworsky u. Reformatzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3633 [1902].
[7]) Gal u. Werner, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 802 [1886].
[8]) Fischer u. Wrede, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Berlin **1904**, 687.
[9]) Sudborough u. Gittins, Journ. Chem. Soc. **95**, 315 [1909].
[10]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 274 [1889].

Oxalsäure, Acetaldehyd und Kohlensäure[1]). Die Sorbinsäure addiert 1 Mol. N_2O_3 [2]). Beim Erhitzen mit Bariumoxyd entstehen die zyklischen Kohlenwasserstoffe $(CH_3)C_8H_{10}$, Dimethylzyklooktadien und $(CH_3)_3C_{12}H_{15}$, Trimethyldizyklododekatrien[3]). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 150° wird eine Diaminocapronsäure erhalten, die nicht mit Lysin identisch ist[4]). Beim Erwärmen mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung entsteht Acetylacetondioxim[5]).

Die Ester der Sorbinsäure addieren Natriummalonester zu Verbindungen des Typus

$$\begin{array}{l} CH_3CH-CH:CHCH_2COOH \\ \quad | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{array}$$ [6]).

Salze: $(C_6H_7O_2)_2Ca \cdot (C_6H_7O_2)_2Ba$. Silberglänzende Schuppen. In kaltem und heißem Wasser fast gleichschwer löslich, schwer löslich in Alkohol. — Sorbinsaures Brucin[7]). Prismen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Schmelzp. 167°. Spez. Drehung in Chloroform —25,50°.

Derivate: **Sorbinsäuremethylester** $C_6H_7O_2CH_3$. Aus Sorbylchlorid und Methylalkohol. Farblose, anisartig riechende Flüssigkeit. Siedep. unter gewöhnlichem Druck 174°, bei 20 mm 70°. In einer Kältemischung erstarrt der Ester zu farblosen, fettig glänzenden Blättchen, die bei +5° schmelzen[8]).

Sorbinsäureäthylester $C_6H_7O_2C_2H_5$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Sorbinsäure. Glatter aus Sorbylchlorid und abs. Alkohol[8]). Farbloses, bei 195,5° siedendes Öl von aromatischem Geruch. Siedep. bei 20 mm 85°. Wenig haltbar.

Sorbinsäurementhylester $C_6H_7O_2C_{10}H_{19}$. Dickes, farbloses Öl vom Siedep. 173°, unter 14 mm Druck. Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Spez. Drehung in Benzollösung (Dichte bei 20° 0,8832, Prozentgehalt 9,071) —83,17° [9]).

Sorbylchlorid C_5H_7COCl. 10 g Sorbinsäure werden in einem Porzellanmörser mit 20 g Phosphorpentachlorid verrieben. Dabei entsteht unter lebhafter Salzsäureentwicklung, manchmal unter Explosion ein flüssiges Reaktionsprodukt, das im Vakuum fraktioniert wird. Unter 15 mm Druck destilliert das Sorbylchlorid bei 78°. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die mit Wasser sofort reagiert[8]).

Sorbylcyanid C_5H_7COCN. Aus Sorbinsäure und Cyanwasserstoff in trocknem Äther mit Pyridin. Gelbes Öl. Sehr beständig gegen verdünnte Säuren. Beim Erwärmen mit Alkalien wird Sorbinsäure regeneriert[10]).

Sorbamid $C_5H_7CONH_2$. Scheidet sich beim langsamen Eintragen des Chlorids in eisgekühltes konz. Ammoniak aus. Feine Nadeln aus heißem Wasser. Aus Alkohol derbere Krystalle. Schmelzp. 168° [11]).

Sorbanilid $C_5H_7CONHC_6H_5$. Aus Sorbylchlorid und überschüssigem Anilin. Aus 50 proz. Alkohol Schuppen vom Schmelzp. 153°.

Sorbinsäure-o-toluid. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 173°.

Sorbinsäurephenylhydrazid $C_5H_7CONHNHC_6H_5$. Blättchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp. 162—163°. Unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren, Äther und Petroläther[10]).

Sorbonitril C_5H_7CN. Aus 2 T. Sorbamid und 1 T. Phosphorpentoxyd bei 150° im Fraktionierkolben. Destilliert im Vakuum von 20 mm bei 72°. Farbloses Öl von eigenartigem, zimtähnlichem Geruch.

Sorbinsäuremethylketon $CH_3CH:CHCH:CHCOCH_3$ [12]).

Sorbinsäureäthylketon $CH_3CH:CHCH:CHCOC_2H_5$ [13]).

[1]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2376 [1890].
[2]) Angeli, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 126 [1893].
[3]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2130 [1902].
[4]) Fischer u. Schlotterbeck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2573 [1904].
[5]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3316 [1904].
[6]) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 227 [1906].
[7]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1574 [1909].
[8]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2221 [1901].
[9]) Rupe u. Zeltner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **327**, 178 [1903].
[10]) Riedel u. Schulz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **367**, 38 [1909].
[11]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 138 [1859]. — Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2222 [1901].
[12]) Meerwein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **358**, 71 [1908].
[13]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2222 [1901].

Linolsäure.

Mol.-Gewicht 280,26.

Zusammensetzung: 77,07% C, 11,50% H, 11,43% O.

$$C_{18}H_{32}O_2 = CH_3(CH_2)_4CH : CHCH_2CH : CH(CH_2)_7COOH\ ^{1}).$$

Vorkommen: Als Glycerid im Hanföl[2]), Olivenöl[3]), Leinöl[4]), Mohnöl[5]), Sonnenblumenöl[6]), Tabaksamenöl[7]), Traubenkernöl[8]). In der Cascararinde[9]), im Eierlecithin[10]), im Mandelöl und Maisöl[11]). Im Cottonöl, Sesamöl, Erdnußöl, Mandelöl, Senföl, Schweinefett, Pferdefett[12]), Hasenfett[13]).

Darstellung: Die Fettsäuren aus 1 kg Mohnöl werden in 1500 ccm Ligroin gelöst und unter Eiskühlung und Umrühren mit Brom versetzt, bis die rote Farbe bestehen bleibt. Die ausgeschiedenen Bromierungsprodukte werden nach mehreren Stunden abfiltriert und aus 2 l Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so ungefähr 530 g reines Linolsäuretetrabromid. 100 g dieses Tetrabromids werden mit 100 g granuliertem Zink und 150 ccm Methylalkohol versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden gebracht. Hierauf werden 150 ccm 5fach normaler methylalkoholischer Salzsäure tropfenweise im Laufe einer halben Stunde zugesetzt und noch eine Stunde gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich auf der alkoholischen Flüssigkeit ein farbloses Öl ab, das mit niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt wird. Man schüttelt die Petrolätherlösung zur Entfernung von Salzsäure und Methylalkohol mehrmals mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert den Petroläther ab. Den Rückstand unterwirft man der Vakuumdestillation. Ausbeute ungefähr 46 g Linolsäuremethylester. 40 g Methylester läßt man mit 400 ccm 5proz. äthylalkoholischer Natronlauge über Nacht stehen und löst die entstandene Gallerte in 400 ccm Wasser. Man säuert mit Schwefelsäure an, schüttelt die Linolsäure mit Petroläther aus und verfährt weiter, wie oben bei dem Methylester beschrieben. Ausbeute fast quantitativ[14]).

Nachweis und Bestimmung: Um in einem Fettsäuregemisch Linolsäure nachzuweisen, entfernt man zunächst die gesättigten Säuren und die Ölsäure durch Auslaugen der Barytsalze mit einer Mischung von 95 T. Benzol und 5 T. abs. Alkohol. Aus den gelösten Salzen werden die Säuren regeneriert, in der 5fachen Menge Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Das Chloroform wird hierauf möglichst vollständig entfernt und der Rückstand mit Petroläther behandelt. Dabei bleibt das Hexabromid der Linolensäure ungelöst. Aus der Lösung krystallisiert Linolsäuretetrabromid in glänzenden Krystalldrusen, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther zwischen 113 und 114° schmelzen.

Die Methode ist auch zur quantitativen Bestimmung der Linolsäure empfohlen worden. Man läßt dann die Petrolätherlösung zweckmäßig einige Stunden auf Eis stehen[15]). Man erhält aber auch so höchstens 50% der Linolsäure[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Linolsäure ist ein wasserhelles Öl, das unter 16 mm Druck bei 229—231° unzersetzt siedet. Jodzahl 181,4. Spez. Gewicht 0,9026 bei 18°[16]). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor entsteht Stearinsäure[17]). Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bildet sich Sativin-

[1]) Goldsobel, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **42**, 55 [1910].
[2]) Bauer u. Hazura, Monatshefte f. Chemie **7**, 217 [1886].
[3]) Hazura u. Grüssner, Monatshefte f. Chemie **9**, 946 [1888].
[4]) Sacc, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 213 [1844]. — Schüler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 252 [1857].
[5]) Oudemans, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1858**, 304.
[6]) Hazura, Monatshefte f. Chemie **10**, 195 [1889].
[7]) Ampola u. Scurti, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 321 [1904].
[8]) Ulzer u. Zumpfe, Österr. Chem.-Ztg. **8**, 121 [1905].
[9]) Jowett, 52. Jahresvers. d. Amer. Pharmac. Assoc., Sept. 1904.
[10]) Cousin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 68 [1903].
[11]) Hehner u. Mitchell, The Analyst **23**, 310 [1899].
[12]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **2**, 21 [1899].
[13]) Fokin, Chem. Centralbl. **1902**, II, 601.
[14]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 411 [1909].
[15]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **2**, 20 [1899]; **6**, 162 [1903].
[16]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 414 [1909].
[17]) Peters, Monatshefte f. Chemie **7**, 553 [1886].

säure (Tetraoxystearinsäure), $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, beim Arbeiten in ganz konz. Lösung Azelainsäure[1]). Beim Schmelzen mit Kali wird Myristinsäure, Essigsäure und Ameisensäure erhalten. Brom bildet 2 Tetrabromide, von denen das eine bei 113—114° schmilzt, während das andere ölig ist[2]). Freie Linolsäure und in noch höherem Grade ihre Salze nehmen an der Luft Sauerstoff auf. Bei der trocknen Destillation entsteht Sebacinsäure.

Salze: Die meisten Salze der Linolsäure krystallisieren nicht. Sie sind mit Ausnahme der Alkalisalze unlöslich in Wasser, aber alle leicht löslich in Äther und Benzol. $(C_{18}H_{32}O_2)_2Zn$. Aus Alkohol Krystallwarzen. Ziemlich beständig[3]).

Derivate: Linolsäuremethylester $C_{18}H_{31}O_2CH_3$. Entsteht bei der Reduktion seines Tetrabromids in methylalkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure. Siedep. unter 11 mm Druck 207—208°, unter 35 mm 221—224°. Jodzahl 172,8. Spez. Gewicht bei 18° 0,8886[4]).

Linolsäureäthylester $C_{18}H_{31}O_2C_2H_5$. Durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Linolsäure mit Salzsäuregas. Siedep. 270—275° bei 180 mm. Spez. Gewicht 0,8865 bei 20°[5]).

Linolsäuretetrabromid $C_{18}H_{32}O_2Br_4$. Mol.-Gewicht 600,1. Zusammensetzung: 35,99% C, 5,37% H, 5,33% O, 53,31% Br. Darstellung s. oben unter Darstellung und Nachweis der Linolsäure. Schmelzp. 114—115°. Das Tetrabromid läßt sich nicht in eine Hexabromstearinsäure überführen[6]). Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure wird alles Brom wieder abgespalten.

Isomeres Linolsäuretetrabromid $C_{18}H_{32}O_2Br_4$. Aus den Mutterlaugen des krystallisierten Tetrabromids läßt sich ein dickflüssiges Öl isolieren, das ungefähr die Zusammensetzung des Linolsäuretetrabromids zeigt und mit Zink und Salzsäure in Methylalkohol Linolsäure liefert. Möglicherweise liegt in ihm ein isomeres Tetrabromid vor[7]).

Sativinsäure, Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$. Mol.-Gewicht 348,29. Zusammensetzung: 62,02% C, 10,42% H, 27,56% O. 30 g Linolsäure werden mit 36 ccm Kalilauge von 33% und 1,5 l Wasser gelöst und bei 0° mit 1,5 l 2proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert und mit Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallende Sativinsäure wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Seideglänzende lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 179°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; schwer in Alkohol. Wird von MnO_4K zu Azelainsäure oxydiert, durch Jodwasserstoff zu Stearinsäure reduziert[8]).

Telfairiasäure.

Mol.-Gewicht 280,26.

Zusammensetzung: 77,07% C, 11,50% H, 11,43% O.

$C_{18}H_{32}O_2$.

Vorkommen: Im Öl von Telfairia pedata Hook[9]).

Darstellung: Die durch Verseifen von 100 g Telfairiaöl mit Kalilauge erhaltene Seife wird mit Essigsäure genau neutralisiert und mit Bleiacetat gefällt. Aus den ätherlöslichen Bleisalzen wird die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und im Vakuum fraktioniert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Flüssigkeit, die bei 6° erstarrt. Siedepunkt 220—225° unter 13 mm Druck. Spez. Gewicht 0,9420 bei 20°. Jodzahl 112. Die Säure addiert 4 Atome Brom. Das entstehende Tetrabromid schmilzt bei 57—58°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht eine Tetraoxysäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und Azelainsäure.

Elaeostearinsäure.

Mol.-Gewicht 280,26.

Zusammensetzung: 77,07% C, 11,50% H, 11,43% O.

$C_{18}H_{32}O_2 = CH_3(CH_2)_3CH : CH(CH_2)_2CH : CH(CH_2)_7COOH$.

[1]) Hazura, Monatshefte f. Chemie **8**, 158 [1887]; **9**, 185 [1888].
[2]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 414 [1909].
[3]) Reformatzky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 537 [1890].
[4]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 412 [1909].
[5]) Reformatzky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 534 [1890].
[6]) Hazura, Monatshefte f. Chemie **8**, 269 [1887].
[7]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 418 [1909].
[8]) Bauer u. Hazura, Monatshefte f. Chemie **7**, 224 [1886]. — Hazura, Monatshefte f. Chemie **8**, 261 [1887]; **9**, 187 [1888].
[9]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **238**, 48 [1900].

Vorkommen: Im japanischen Holzöl von Elaeococca vernicia[1]).

Darstellung: 30 g Holzöl werden mit 100 ccm Alkohol und 15 g Kali in 60 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird durch Salzsäure ein braunes Öl gefällt, das beim Abkühlen erstarrt. Die Krystalle werden durch Umlösen aus Alkohol gereinigt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Elaeostearinsäure schmilzt bei 48—49°. Sie destilliert unter 12 mm Druck im Kohlensäurestrom, größtenteils unzersetzt bei 235°[3]). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) und eine Säure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_2$ (?). Die Säure lagert 2 Mol. Ozon an unter Bildung eines halbfesten gelblichen Diozonids, das mit Wasser in Normalvaleraldehyd, Normalvaleriansäure, Azelainsäure und ihren Halbaldehyd und vielleicht Succindialdehyd zerfällt. Die Säure bildet ein Tetrabromid vom Schmelzp. 114° und dürfte deshalb stereoisomer mit Linolsäure sein.

Derivate: Tetrabromelaeostearinsäure $C_{18}H_{32}O_2Br_4$. Wird durch Bromieren der Säure in Eisessiglösung erhalten. Krystalle aus Eisessig oder Alkohol. Schmelzp. 114°. Identisch mit dem Tetrabromid aus Linolsäure.

Hirseölsäure.

Mol.-Gewicht 280,26.

Zusammensetzung: 77,07% C, 11,50% H, 11,43% O.

$$C_{18}H_{32}O_2.$$

In dem Öl der Hirsefrucht nimmt G. Kassner[4]) eine Säure $C_{18}H_{32}O_2$ an. Die Reindarstellung gelang ihm nicht, da die Säure zu leicht in eine Oxysäure $C_{18}H_{34}O_3$ überging. Nach den mit dieser erzielten Ergebnissen nimmt Kassner für die Hirseölsäure die Formel $C_6H_{12} : CHCH : CH(CH_2)_{10}COOH$ an.

Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$.

Linolensäure.

Mol.-Gewicht 278,30.

Zusammensetzung: 77,63% C, 10,87% H, 11,50% O.

$$C_{18}H_{30}O_2 = CH_3CH_2CH : CHCH_2CH : CHCH_2CH : CH(CH_2)_7COOH\ ^{5}).$$

Vorkommen: Linolensäure ist in den trocknenden Ölen und in Fetten weit verbreitet. So findet sie sich im Olivenöl, Senföl, Rüböl[6]), im Flachswachs[7]), Spargelsamenöl[8]), Traubenkernöl[9]), im Schweine- und Rinderfett[7]). Ob die mit Hilfe des Hexabromids isolierte Linolensäure eine einheitliche Substanz darstellt, oder als ein Gemisch von zwei Stereoisomeren angesehen werden muß, ist noch nicht ganz entschieden. Im letzten Sinne deutet Hazura[10]) das Verhalten der Linolensäure gegen Permanganat, Erdmann und Bedford[11]) dasjenige gegen Brom. Demgegenüber tritt A. Rollet[12]) auf Grund zum Teil abweichender Versuchsergebnisse für die Einheitlichkeit der Linolensäure ein.

Darstellung: Linolensäure wurde zuerst von Hazura durch Reduktion ihres Hexabromids mit Zink und Salzsäure rein dargestellt. In seiner durch Rollet[13]) verbesserten Form gestaltet sich das Verfahren folgendermaßen: 100 g Fettsäuren aus Leinöl werden in der dop-

---

[1]) Cloez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 501 [1876]; **83**, 943 [1876].
[2]) Kametaka, Journ. Chem. Soc. **83**, 1042 [1903].
[3]) Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 675 [1909].
[4]) Kassner, Archiv d. Pharmazie **225**, 1081 [1887].
[5]) Erdmann, Bedford u. Raspe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1335 [1909]
[6]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **2**, 25 [1899].
[7]) Hoffmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1051 [1903].
[8]) Peters, Archiv d. Pharmazie **240**, 53 [1902].
[9]) Ulzer u. Zumpfe, Österr. Chem.-Ztg. **8**, 121 [1905].
[10]) Hazura, Monatshefte f. Chemie **9**, 191 [1888].
[11]) Erdmann, Bedford u. Raspe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1334 [1909]. — Erdmann u. Bedford, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 76 [1910].
[12]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 428 [1909]; **70**, 404 [1911].
[13]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 423 [1909].

pelten Menge Eisessig gelöst und unter Eiskühlung vorsichtig bromiert. Nach 12stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Bromide abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus 300 ccm Benzol umkrystallisiert. Ausbeute ungefähr 37 g.

80 g gepulvertes Bromid werden mit 80 g Zink und 200 ccm Methylalkohol zum Sieden gebracht und im Laufe einer Stunde 200 ccm 7,5fach normaler methylalkoholischer Salzsäure zugetropft. Es wird noch 3—4 Stunden gekocht, dann der Linolensäuremethylester mit leicht siedendem Petroläther ausgeschüttelt, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Petroläthers im Vakuum im Kohlensäurestrom destilliert. Ausbeute 91%. 40 g Methylester werden mit 400 ccm kalter 5proz. äthylalkoholischer Natronlauge über Nacht stehen gelassen. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und die Linolensäure mit Petroläther extrahiert. Man wäscht die Lösung mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat, destilliert den Petroläther ab und fraktioniert die Säure im Vakuum im Kohlensäurestrom.

Nachweis: Durch Herstellung des Hexabromids, das in Petroläther unlöslich, in Eisessig und Chloroform schwer löslich ist und den Schmelzp. 180—181° zeigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Linolensäure ist ein farbloses Öl von fischtranähnlichem Geruch. Siedep. 230—232° unter 17 mm Druck. Jodzahl 274,2. Spez. Gewicht 0,9141 bei 18°[1]). Siedep. 157—158° bei 0,0001 mm[2]). Molekularbrechungsvermögen 94. Beim Überleiten eines Gemischs von fein zerstäubtem Linolensäureäthylester und Wasserstoff über auf 170—200° erhitztes fein verteiltes Nickel werden glatt 6 Atome Wasserstoff angelagert, unter Bildung von Stearinsäureäthylester[3]). Mit Brom entsteht in der Kälte Hexabromstearinsäure vom Schmelzp. 181/182° in einer Ausbeute von 25%. Im ganzen wird nie mehr als 80% der für 6 Atome berechneten Brommenge verbraucht. In den Laugen bleibt eine flüssige Verbindung, deren Zusammensetzung ungefähr für eine Säure $C_{18}H_{30}O_2Br_4$ stimmt. Sie nimmt kein weiteres Brom, wohl aber Chlorjod auf. Die aus ihr regenerierte Linolensäure gibt nach Rollet (l. c. 427) wieder beträchtliche Mengen Hexabromstearinsäure, während Erdmann und Bedford bei gleicher Behandlung keinen krystallisierten Körper erhielten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Linusinsäure[4]) und Isolinusinsäure[5]) $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ erhalten. Bei Einwirkung von Ozon auf eine Chloroformlösung von Linolensäure bildet sich ein Ozonidperoxyd $C_{18}H_{30}O_{12}$, eine gummiartige Masse[6]). Bei der Zersetzung mit heißem Wasser wird aus demselben vorwiegend Azelainsäure und ihr Halbaldehyd gewonnen.

Derivate: Linolensäuremethylester $C_{18}H_{29}O_2CH_3$. Darstellung s. oben unter Darstellung der Linolensäure. Siedep. 207° bei 14 mm. Jodzahl 261[1]).

Linolensäureäthylester $C_{18}H_{29}O_2C_2H_5$. Aus dem Chlorid der Hexabromstearinsäure wird durch Kochen mit Alkohol der Äthylester dargestellt und mit geraspeltem Zink und mit abs. Alkohol entbromt. Der Ester entsteht auch durch Kochen von 25 Volumteilen Linolensäure mit 100 Volumteilen Alkohol und 7,5 Volumteilen konz. Schwefelsäure[7]). Siedepunkt 132—133° unter 0,0001 mm Druck. Spez. Gewicht 0,8919 bei 20°. Brechungsindex für Natriumlicht 1,46753 bei 20°. Das Molekularbrechungsvermögen beträgt 94,67 und entspricht einer Säure $C_{18}H_{30}O_2$ mit drei Doppelbindungen. Der Ester läßt sich durch Wasserstoff und fein verteiltes Nickel glatt zu Stearinsäureäthylester reduzieren. Bei der Einwirkung von Brom entstehen 21% Hexabromstearinester vom Schmelzp. 151°. Ozon gibt in Chloroformlösung ein wasserhelles zähes Ozonidperoxyd, während in Hexahydrotoluollösung das normale Ozonid entsteht. Beim Zersetzen des Peroxyds mit heißem Wasser werden Azelainsäure, Azelainsäureäthylester und Azelainsäurehalbaldehyd erhalten, mit kaltem Wasser außerdem Malonsäure und ihr Halbaldehyd, Propionaldehyd und Acetaldehyd[8]).

Linolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$. Mol.-Gewicht 758,00. Zusammensetzung: 28,49% C, 3,99% H, 4,23% O, 63,29% Br. Darstellung s. oben unter Darstellung der Linolen-

[1]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 423 [1909].
[2]) Erdmann u. Bedford, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1331 [1909].
[3]) Erdmann u. Bedford, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1328 [1909].
[4]) Hazura, Monatshefte f. Chemie **8**, 277 [1887].
[5]) Rollet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 430 [1909].
[6]) Erdmann, Bedford u. Raspe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1335 [1909].
[7]) Erdmann u. Bedford, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1331 [1909].
[8]) Erdmann, Bedford u. Raspe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1339ff. [1909].

säure. Schmelzp. 180—181°. Gibt beim Kochen mit Alkohol und geraspeltem Zink alles Brom ab. — $C_{18}H_{29}O_2Br_6K$. Krystallpulver aus heißem Benzol. — $(C_{18}H_{29}O_2Br_6)_2Ba$ [1]).

Hexabromstearinsäuremethylester $C_{18}H_{29}Br_6O_2CH_3$. Schmelzp. 157—158°.

Hexabromstearinsäureäthylester $C_{18}H_{29}Br_6O_2C_2H_5$. Schmelzp. 151,5—152,5°.

Linusinsäure.[2]) **Hexaoxylinolensäure** $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$. Mol.-Gewicht 380,29. Zusammensetzung: 56,80% C, 9,54% H, 33,66% O. 18 g Linolensäure werden mit 8 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Wasser verseift, die Seife in 1 l Wasser gelöst und mit einer Lösung von 18 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser oxydiert. Die vom Mangansuperoxyd abfiltrierte Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert und auf 300 ccm eingeengt. Beim Ansäuern fällt ein Niederschlag, der abfiltriert, getrocknet, in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium in das Barytsalz übergeführt wird. Das Barytsalz wird mit kochendem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure zersetzt und die ausfallende Linusinsäure unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 201—203°. Mikroskopisch kleine Nadeln ohne Seidenglanz. Die Acetylverbindung ist ein gelbes, dickflüssiges Öl.

Isolinusinsäure[2]) $C_{18}H_{36}O_8$. In den Laugen der Linusinsäurefällung bleibt eine isomere Säure unbekannter Struktur. Zu ihrer Isolierung wird das Filtrat der Linusinsäurefällung alkalisch gemacht, vom ausfallenden Manganhydroxyd abfiltriert, auf 120 ccm eingeengt, von den Salzen abgegossen und mit Schwefelsäure angesäuert. Nunmehr fällt die Isolinusinsäure aus. Schmelzp. 173—175°. Unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in der Hitze. Krystallisiert in kleinen prismatischen Nadeln. Ob die Isolinusinsäure auf eine Isolinolensäure zurückzuführen ist, ist noch nicht ganz entschieden.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ der Propiolsäurereihe.

Taririnsäure.

Mol.-Gewicht 280,26.

Zusammensetzung: 77,07% C, 11,50% H, 11,43% O.

$$C_{18}H_{32}O_2 = CH_3(CH_2)_{10}C \vdots C(CH_2)_4COOH.$$

Vorkommen: Das Glycerid der Taririnsäure ist der Hauptbestandteil aus den Früchten verschiedener Pikramniaarten, z. B. P. Sow.[3]) und P. Camboita Engl.[4]).

Darstellung: Taririn wird verseift und die erhaltene Säure aus 90proz. Alkohol umkrystallisiert, bis sie den Schmelzp. 50,5° zeigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Taririnsäure bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 50,5°. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in den geeigneten organischen Solvenzien. Durch Einwirkung von Brom in der Kälte entsteht ein Dibromid. Beim Übergießen der gepulverten Säure mit Brom das Tetrabromid[5]). Reduktion mit rotem Phosphor und Jodwasserstoff im Rohr bei 210° führt zu Stearinsäure[6]). An der Luft ist Taririnsäure beständig und nimmt keinen Sauerstoff auf. Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert als Hauptprodukte Laurinsäure und Adipinsäure[7]). Dieselben Säuren entstehen bei der Oxydation mit starker Salpetersäure. Wird diese letztere Operation unmittelbar nach Einsetzen der Reaktion unterbrochen, so läßt sich die Dioxytaririnsäure $C_{18}H_{32}O_4$ isolieren[8]). Unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure fixiert die Taririnsäure ein Molekül Wasser. Das Oxim der hierbei entstehenden Ketosäure geht bei der Beckmann schen Umlagerung in Undecylamin, Pimelinsäure, Laurinsäure und ε-Aminocapronsäure über[9]).

Salze: $C_{18}H_{31}O_2K$. Krystalle aus 98proz. Alkohol, in dem sich bei 15% 2,48 T. des Salzes lösen. — $C_{18}H_{31}O_2Ag$. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat. Unlöslich in Wasser, amorph.

[1]) Erdmann u. Bedford, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1330 [1909].
[2]) Hazura, Monatshefte f. Chemie **8**, 156 [1887].
[3]) Arnaud, Compt. rend de l'Acad. des Sc. 114, 79 [1892]; **122**, 1000 [1896].
[4]) Grützner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 20 [1894].
[5]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 80 [1892].
[6]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 1000 [1896].
[7]) Arnaud, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 486 [1902].
[8]) Arnaud, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 487 [1902].
[9]) Arnaud, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 495 [1902].

Derivate: Tritaririn $C_3H_5(OCOC_{17}H_{31})_3$. Wird durch Schwefelkohlenstoff aus den Pikramniakörnern extrahiert und krystallisiert aus Äther in ganz besonders schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. 47°. Der Gehalt der Samen an Tritaririn beträgt bis zu 67%.

Taririnsäuredibromid. Mol.-Gewicht 440,66. Zusammensetzung: 49,01% C, 7,42% H, 7,37% O, 36,30 Br. Zu einer Chloroformlösung der Taririnsäure wird unter Vermeidung jeglicher Erwärmung die berechnete Menge Brom zugesetzt. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterbleiben Krystalle vom Schmelzp. 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Taririnsäuretetrabromid. Tetrabromstearinsäure. Mol.-Gewicht 600,58. Zusammensetzung: 35,99% C, 5,37% H, 5,33% O, 53,31% Br. Man übergießt gepulverte Taririnsäure mit der für 4 Atome berechneten Monge Brom, wobei sich etwas Bromwasserstoff entwickelt. Aus der Reaktionsmasse erhält man die Tetrabromstearinsäure durch Umkrystallisieren aus starkem Alkohol in glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 125°, die eine eigentümliche, wachsartige Konsistenz besitzen.

Dioxytaririnsäure $CH_3(CH_2)_{10}COCO(CH_2)_4COOH$. Man übergießt pulverisierte Taririnsäure mit rauchender Salpetersäure, erwärmt schwach und kühlt, sobald die Reaktion in Gang kommt, plötzlich ab. Aus dem Rückstand können nach dem Waschen mit Wasser durch Umlösen aus heißem Alkohol glänzende hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 98° in einer Ausbeute von 25% isoliert werden. Die Säure liefert ein Dioxim vom Schmelzp. 166 bis 167°.

Ketotaririnsäure $C_{18}H_{31}O_3$. Man löst 1 T. Taririnsäure in 5 T. kalter konz. Schwefelsäure, eventuell unter Kühlung. Nach einigen Stunden tropft man die gefärbte Lösung in die 10fache Menge gekühlten Wassers ein. Dabei scheidet sich die Ketosäure in Flocken ab, die von der Lösung getrennt und mehrmals mit Wasser umgeschmolzen werden. Kleine weiße Blättchen. Schmelzp. 75°[1]).

Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Isansäure.

Mol.-Gewicht 220,016.

Zusammensetzung: 76,36% C, 9,09% H, 14,55% O.

$C_{14}H_{20}O_2$.

Vorkommen: Im fetten Öl der J'Sanofrüchte in einer Menge von ca. 10%[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prachtvolle blättrige Krystalle vom Schmelzp. 41°. Sehr löslich in starkem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Aceton, Methylalkohol. Besitzt einen charakteristischen Geruch. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation im Vakuum. Färbt sich an der Luft sofort unter Sauerstoffaufnahme rosa. Die Verunreinigung läßt sich durch ihre Unlöslichkeit in Äther abtrennen.

Addiert nur 2 Mol. Brom. Die Reduktion mit Jodwasserstoff liefert keine faßbaren Produkte.

Salze: $C_{14}H_{19}O_2NH_4$. Blättchen. — $(C_{14}H_{19}O_2)_2Ba$. Mikroskopische Krystalle aus Chloroform oder Alkohol. — $C_{14}H_{19}Ag$.

[1]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 79 [1892].

[2]) Hebert, Compt. rend. de l'Acad. de Sc. **122**, 1550 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 942 [1896].

3. Oxysäuren und Polycarbonsäuren der aliphatischen Reihe.[1])

Von

Albrecht Thiele-Berlin.

Einleitung.

Die einbasischen Oxysäuren (Oxyfettsäuren) leiten sich von den Fettsäuren ab durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome gegen die Hydroxylgruppe (—OH), die Polycarbonsäuren durch Ersatz der Wasserstoffatome gegen die Carboxylgruppe (—COOH); je nach der Anzahl der eingetretenen Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen werden die Säuren als x-wertige bzw. x-basische bezeichnet.

In der Natur kommen die Säuren am häufigsten im Pflanzenreiche vor, doch tritt auch eine Anzahl von ihnen, namentlich unter pathologischen Verhältnissen, als Stoffwechselprodukte im tierischen Organismus auf. Vom normalen Organismus werden fast alle — Kohlendioxyd und Kohlenoxyd nehmen eine Sonderstellung ein — verbrannt, die Säuren mit größerer Kohlenstoffatomanzahl jedoch schwieriger, so von der Adipinsäure an aufwärts nur noch zu etwa 50%. Der Eintritt der Carboxylgruppe in die Fettkörper kann deren Toxizität erhöhen, während die Einführung von Methylengruppen wieder entgiftend wirkt (Oxalsäure → Bernsteinsäure). Die Säuren sind weniger giftig als Mineralsäuren, wenn sie nicht wie die Oxalsäure spezifische Wirkungen äußern. Ihre desinfizierende Kraft ist so gering, daß eine Anzahl, namentlich als Ammonsalze oder Amide, gute Nährstoffe für Bakterien bildet.

Auf biochemischem Wege entstehen einige Säuren aus Kohlehydraten oder Eiweißstoffen durch Gärungs- oder Fäulnisprozesse, einige Oxysäuren aus Fettsäuren bei der Autolyse der Leber; ferner entstehen sie durch Oxydation von Fetten, Fettsäuren oder der zugehörigen Alkohole, aus Halogenfettsäuren, aus ihren Aminosäuren, aus Cyanverbindungen, durch Reduktion sauerstoffreicherer Säuren und durch Acetessigestersynthese.

Die meisten Säuren sind krystallinische Substanzen von saurem Geschmack, ohne besonders charakteristischen Geruch; einige Oxysäuren sind sirupös, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gasförmig. Als Säuren vermögen sie Salze, Ester, Chloride, Anhydride, Amide, als Alkohole Äther, Amine usw. zu bilden. Bei Aldehyd- (Glyoxalsäure) und Ketonsäuren (Brenztraubensäure, Acetessigsäure) treten die Eigenschaften der Aldehyd- bzw. Ketongruppe noch besonders hervor. Reduktion führt die Säuren in Fettsäuren über.

A. Oxycarbonsäuren (Oxyfettsäuren).

Glykolsäure.

Mol.-Gewicht 76,03.

Zusammensetzung: 31,56% C, 5,31% H, 63,13% O.

$C_2H_4O_3$.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

[1]) Die in der Natur vorkommenden Amino- und Schwefelverbindungen der Säuren s. unter den betreffenden Sonderkapiteln des Lexikons; ferner sind die Säuren unbekannter Konstitution (Lanopalminsäure, Cocerinsäure, Oxycerotinsäure u. a.) unter „Aromatische Säuren“ in das Kapitel „Säuren unbekannter Konstitution“ eingefügt.

Vorkommen: In unreifen Weintrauben[1]) und in den Blättern des wilden Weines (Ampelopsis hederacea)[2]); im Safte des Zuckerrohrs[3]) und der Zuckerrüben[4]); in der Medicago-Laccase (aus Medicago sativa) als Calciumsalz[5]); im Wollschweiß der Schafe[6]).

Bildung: Aus Äthylenglykol $\begin{matrix}CH_2 \cdot OH\\ |\\ CH_2 \cdot OH\end{matrix}$ durch Essigsäurebakterien[7]), durch Oxydation[8]); aus Äthylalkohol durch Oxydation mittels HNO_3[9]); durch Oxydation des Inulins mittels HNO_3 oder von Glucose oder Lävulose mittels Silberoxyd[10]); beim Erhitzen von Zuckerarten mit Baryt auf 150—180°[11]); beim Kochen von Chloressigsäure mit Kalihydrat und Silberoxyd[12]); beim Erhitzen von Kupferacetat mit Wasser auf 200°[13]); beim Erhitzen von Tartronsäure $CH(OH) \cdot (CO_2H)_2$ auf 180°[14]); aus Brucinolsäure $C_{23}H_{26}O_8N_2$ durch hydrolytische Spaltung neben Brucinolon[15]); aus Glykokoll $CH_2(NH_2) \cdot COOH$ durch salpetrige Säure[16]); durch Reduktion von Oxalsäure[17]), auch durch elektrolytische[18]); aus Oxalsäureester durch Reduktion mittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung[19]); aus Acetylentetrachlorid $C_2H_2Cl_4$[20]); aus Dichlorvinyläthyläther $C_2HCl_2OC_2H_5$[21]); aus Diazoessigsäureäthylester $\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\!\!>\!CHCO_2C_2H_5$[22]); das Nitril $(HO)CH_2CN$ entsteht aus Formalin und Blausäure[23]).

Darstellung: Aus Alkohol durch Oxydation mittels HNO_3[24]). Aus Glycerin (1,226) durch Erwärmen mit $Ca(OH)_2$ und Ag_2O auf 60° 4 Stunden und Behandeln des Filtrates mit CO_2[25]). Aus Rohrzucker durch Hydrolyse und Oxydation mittels Ag_2O und $CaCO_3$[26]). Aus Chloressigsäure durch Kochen mit H_2O[27]), auch bei Gegenwart von gepulvertem Marmor[28]). Aus Oxalsäure durch Reduktion in wässeriger Lösung mittels Zinkpulver[29]) oder auf elektrolytischem Wege[30]). Aus den Mutterlaugen des Knallquecksilbers[31]).

Nachweis: Erhitzen der Glykolsäure mit konz. H_2SO_4 führt in CO, H_2O und Formaldehyd über, letzter wird durch Farbenreaktionen (Violettfärbung mit Kodein + H_2SO_4) nachgewiesen[32]). Nachweis der Glykolsäure neben Glykokoll[33]). Nachweis als Phenylhydrazid $C_8H_{10}N_2O_2$, Nadeln vom Schmelzp. 115—120°[34]).

[1]) Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 639.
[2]) Gorup-Besanez, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 229 [1872].
[3]) Shorey, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 45 [1899].
[4]) Lippmann, Czapeks Biochemie der Pflanzen **2**, 440. Jena 1905.
[5]) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 1 [1909].
[6]) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 789 [1888].
[7]) Seifert, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **3**, 394 [1897].
[8]) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 366 [1857].
[9]) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 1 [1856].
[10]) Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 145, 168 [1880].
[11]) Schützenberger, Journ. de Pharm. et de Chim. **25**, 141 [1877].
[12]) Hoffmann u. Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 286 [1858].
[13]) Cazeneuve, Jahresber. d. Chemie **1879**, 602.
[14]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 341 [1854].
[15]) Leuchs u. Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 770 [1909].
[16]) Sokolow u. Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 34 [1851].
[17]) Schulze, Jahresber. d. Chemie **1862**, 284. — Crommydis, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 3 [1877].
[18]) Avery u. Dales, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2236 [1899].
[19]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4942 [1907].
[20]) Berthelot, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 683.
[21]) Geuther u. Brockhoff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **7**, 114 [1873].
[22]) Curtius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 423 [1888].
[23]) Henry, Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 402 [1890]; Jahresber. d. Chemie **1890**, 1525. — Klages, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 188 [1902].
[24]) Drechsel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 150 [1863].
[25]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2415 [1883].
[26]) Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 193 [1880].
[27]) Thomson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 76 [1880].
[28]) Hölzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2955 [1883].
[29]) Forcrand, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 310 [1883].
[30]) Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt, D. R. P. 194 038 [1903]; 204 787 [1910].
[31]) Fahlberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **7**, 33 [1873].
[32]) Denigès, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 647 [1909].
[33]) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1501 [1901].
[34]) Mayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 135 [1903].

Physiologische Eigenschaften: Glykolsäure wird vom tierischen Organismus verbrannt[1]), zum kleinen Teil geht sie in Oxalsäure über (Kaninchen)[2]). Als Zwischenprodukte der Verbrennung zu CO_2 und H_2O entstehen wahrscheinlich Glyoxylsäure und Oxalsäure (Dakin). Die Säure entsteht beim Kaninchen und Hund (subcutan oder per os) aus Äthylenglykol[3]). Oxydation der Glykolsäure zu Oxalsäure durch Bakterien[4]) oder durch Schimmelpilze zu CO_2[5]). Das Ammonsalz als Nährstoff für Aspergillus niger[6]). Einwirkung von Fibrin und Wasser unter Luftabschluß auf Calciumglykolat führt zur Zersetzung, hauptsächlich unter CO_2-Bildung, daneben entstehen Methan und Wasserstoff[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Äther) vom Schmelzp. 78—79°, 80°. Molekulare Verbrennungswärme = 160,0 Cal. Einwirkung der Elektrizität[8]); Elektrolyse einer konz. Natriumsalzlösung führt in CO_2, CH_2O, CO, HCO_2H über. Löslich in Alkohol oder Äther; läßt sich aus wässeriger Lösung kaum ausäthern. Unreine Säure ist an der Luft zerfließlich. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Durch Erhitzen auf 100° oder Einwirkung von schwefliger Säure wird das Anhydrid $C_4H_6O_5$ gebildet, bei 240° ein Glykolid $(C_2H_2O_2)_x$ und Trioxymethylen; dieses entsteht auch aus dem Calciumsalz bei 180° bei Gegenwart von konz. H_2SO_4. Glykolsäure wird zu Oxalsäure oxydiert durch HNO_3, ferner durch Bleioxyd und Wasser bei 160° [9]); durch Einwirkung von HNO_3 (1,45) + konz. H_2SO_4 entsteht Nitroglykolsäure $CH_2(ONO_2) \cdot COOH$ [10]); Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zu Glyoxylsäure $CH(OH)_2$ · COOH und Formaldehyd, dann weiter zu Ameisensäure, CO_2 und H_2O [11]); Erwärmen des Silbersalzes mit alkohol. Jod führt zu Formaldehyd, Glykolsäure und CO_2 [12]). Durch Zink und Schwefelsäure wird Glykolsäure zu Essigsäure reduziert. Über Acetylierung der Säure[13]).

Salze:[14]) $HO \cdot CH_2 \cdot CO_2NH_4$, (+ $HO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$)[15]). — $HO \cdot CH_2CO_2Na + H_2O$; $HO \cdot CH_2CO_2Na + HOCH_2CO_2H$; $NaO \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + 2\,H_2O$ [16]). — $HO \cdot CH_2CO_2K + {}^1/_2\,H_2O$. — $(HOCH_2CO_2)_2Mg + 2\,H_2O$. — $(HO \cdot CH_2CO_2)_2Ca + 4{}^1/_2\,H_2O$, (+ $4\,H_2O$), löslich in H_2O [17]); $HO \cdot CH_2CO_2CaCl + 3\,H_2O$. — $(HOCH_2CO_2)_2Sr + 5\,H_2O$, löslich in H_2O. $(HO \cdot CH_2CO_2)_2Ba$, leicht löslich in H_2O. — $(HOCH_2CO_2)_3Ce$[18]). $(HOCH_2CO_2)_2Zn + 2\,H_2O$, löslich in H_2O. — $(HOCH_2CO_2)_2Hg$; $HOCH_2CO_2HgCl$. — $(HOCH_2CO_2)_2Pb$, löslich in H_2O, geht in ein basisches Salz über; $HOCH_2CO_2PbCl$, schwer löslich in H_2O. — $(HO \cdot CH_2CO_2)_2Cu$, blaue, in H_2O wenig lösliche Krystalle. — $HOCH_2CO_2Ag + {}^1/_2\,H_2O$ [19]), schwer löslich in H_2O, zersetzlich.

Methylester $HO \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ [20]). Siedep. 151° bei 760 mm. Spez. Gewicht 1,1677 bei 18°.

---

[1]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 470 [1896].

[2]) Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 139 [1903]. — Dakin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 57 [1907].

[3]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 57 [1907].

[4]) Banning, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 395 [1902].

[5]) Herzog u. Meier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 57 [1909].

[6]) Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 538 [1902].

[7]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 1 [1878].

[8]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 183 [1889]. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 687 [1898]. — Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 298 [1898]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **7**, 527 [1908].

[9]) Swarts, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1908**, 272.

[10]) Duval, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 601 [1903].

[11]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 91 [1908].

[12]) Herzog u. Leiser, Monatshefte f. Chemie **22**, 357 [1901].

[13]) Böttinger, Chem.-Ztg. **24**, 619 [1900].

[14]) Schreiber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 437 [1876]. — Forcrand, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 311, 401 [1883].

[15]) Heintz, Jahresber. d. Chemie **1861**, 446. — Ssabanejeff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 378 [1899].

[16]) Forcrand, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 104 [1883].

[17]) Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 228 [1879].

[18]) Rimbach u. Kilian, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **368**, 110 [1909].

[19]) Naumann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 278 [1864].

[20]) Schreiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **197**, 21 [1879].

Äthylester $HO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem trocknen Natriumsalz, Chloressigsäureäthylester und abs. Alkohol bei 160° [1]) oder aus Oxalsäureester durch Reduktion [2]). Siedep. 160° bei 760 mm. Spez. Gewicht 1,1078 bei 0°.

Propylester $HO \cdot CH_2CO_2C_3H_7$. Siedep. 170—171° bei 760 mm. Spez. Gewicht 1,064 bei 0°.

Menthylester $HO \cdot CH_2CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ [3]). Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 87°. Löslich in organischen Solvenzien. Alkali verseift.

Methylenester $\begin{matrix} CO \cdot O \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2 \cdot O \end{matrix} > CH_2$. Aus der Säure und CH_2O [4]).

Äthylenester $\begin{matrix} CO \cdot O \cdot CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}$. Schmelzp. 31°. Siedep. 214° [5]).

Chlorid $HO \cdot CH_2 \cdot COCl$. Aus der Säure durch PCl_5 [6]). Nicht flüchtig. Bei 120° entsteht durch PCl_5 Chloracetylchlorid.

Amid $HOCH_2 \cdot CONH_2$. Aus saurem tartronsauren Ammoniak durch Erhitzen [7]) oder aus dem Ester durch wässerigen Ammoniak [8]). Krystalle vom Schmelzp. 120°. Löslich in H_2O, weniger in Alkohol. Reaktionen und Derivate [9]).

Nitril $HO \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Formalin und Blausäure [10]). Siedep. 103° bei 16 mm; 119° bei 24 mm. Erstarrt bei —72°. Polymerisiert sich.

Anhydrid $C_4H_6O_5$. Pulver vom Schmelzp. 128—130° [6]) [11]).

Glykolid $O \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \quad\quad | \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} O$. Aus der Säure durch Erhitzen im CO_2-Strom auf 210° [12]) oder aus bromessigsaurem Natrium durch Destillation im Vakuum [13]). Schmelzp. 86—87°; 82—83°. Löslich in heißem Alkohol oder Chloroform. Durch Kochen mit H_2O resultiert Glykolsäure.

Methyläthergly kolsäure $CH_3O \cdot CH_2CO_2H$. Aus Chloressigsäure durch Natriummethylat [14]). Siedep. 203—204° bei 760 mm; 126° bei 45—55 mm.

Äthyläthergly kolsäure $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Chloressigsäure, Natriumäthylat und abs. Alkohol [15]). Siedep. 206—207°; 128—130° bei 40 mm.

Acetylglykolsäure $CH_3CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus der Säure durch Essigsäureanhydrid [16]) oder Acetylchlorid [17]). Krystalle vom Schmelzp. 66—68°. Siedep. 144—145° bei 12 mm. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther; schwerer in Benzol. Derivate (Anschütz, Bertram).

Diglykolsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$. Durch mehrstündiges Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem Kalk und $CaCl_2$ in wässeriger Lösung [18]). Prismen vom Schmelzp. 148°. Löslich in H_2O oder Alkohol.

[1]) Schreiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **197**, 21 [1879].
[2]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 201 895 [1907].
[3]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 136 411 [1901].
[4]) de Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 331 [1901].
[5]) Bischoff u. Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2945 [1894].
[6]) Fahlberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **7**, 343 [1873].
[7]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 342 [1854].
[8]) Heintz, Jahresber. d. Chemie **1861**, 446.
[9]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 315 [1862]; **128**, 134 [1863]; **129**, 42 [1864]; **144**, 103 [1867]. — Schulze, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 82.
[10]) Henry, Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 402 [1890]. — Klages, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 188 [1902].
[11]) Drechsel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 154 [1863].
[12]) Heintz, Poggend. Annalen d. Physik **109**, 484 [1860]. — Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 560 [1893].
[13]) Bischoff u. Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 263 [1893].
[14]) Heintz, Jahresber. d. Chemie **1859**, 358.
[15]) Heintz, Jahresber. d. Chemie **1860**, 314.
[16]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 277 [1881].
[17]) Anschütz u. Bertram, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 466 [1903]; **37**, 3975 [1904].
[18]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 91 [1867].

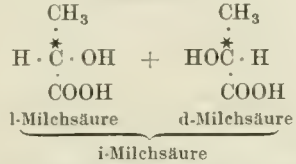
Thioglykolsäure $HS \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Chloressigsäure und konz. KHS-Lösung[1]). Siedep. 123 bei 29 mm. Löslich in H_2O, Alkohol oder Äther. — Darstellung aus Menschenhaaren[2]). Ruft beim Hund (per os) Vermehrung der Harnschwefelsäuren hervor[3]).

Gewöhnliche Gärungsmilchsäure, α-Oxypropionsäure, i-Äthylidenmilchsäure.

Mol.-Gewicht 90,06.

Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$C_3H_6O_3$.



Vorkommen: Im Opium[4]); in Tamarinden[5]); in sauren Gurken; im Braunheu[6]); im Sauerkraut[7]); in der Schwarzmorchel und im Mutterkorn[8]); im Tausendgüldenkraut als Magnesiumsalz[9]); im Extractum Secalis[10]); in der sauren Milch[11]); in Weinen[12]); in Abwässern von Zuckerfabriken[13]); im Wollschweiß der Schafe[14]); im Fußmuskel von Sycotypus canaliculatus (Mollusken)[15]); im Muskelfleisch[16]) und in der grauen Hirnsubstanz[17]), was jedoch bestritten wird[18]); im Magensaft, namentlich bei Herbivoren und Milchkindern (vgl. „Physiologische Eigenschaften"); als Vaginalsekret[19]); in pathologischen Harnen[20]).

Bildung: Bei der Milchsäuregärung (vgl. „Physiologische Eigenschaften") von Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker[21]); ferner von Lävulose, Galaktose, Maltose, Stärke,

[1]) Claesson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 113 [1877]. — Kalle & Co., D. R. P. 180 875 [1905]. — Friedländer u. Chwala, Monatshefte f. Chemie **28**, 247 [1907].

[2]) Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 184 [1902].

[3]) Smith, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 459 [1893].

[4]) Smith, Jahresber. d. Chemie **1865**, 633. — Buchanan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 182 [1870].

[5]) Adam, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins **43**, 797 [1905].

[6]) Dietrich (Böhmer), Ernten und Konservieren der landwirtschaftlichen Futtermittel. Berlin 1900.

[7]) Conrad, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1098.

[8]) Zopf, Die Pilze. Breslau 1890. — Schenks Handb. d. Botanik **4**.

[9]) Habermann, Chem.-Ztg. **30**, 40 [1906].

[10]) Engeland u. Kutscher, Centralbl. f. Physiol. **24**, 589 [1910].

[11]) Berzelius, Lehrb. d. Chemie **9**, Anm. S. 569, 573 [1840]. — Thiele, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 394 [1904].

[12]) Müller, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1205 [1896]. — Kunz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 673 [1901]. — Möslinger, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **9**, 371 [1903]. — Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **54**, 1148 [1862].

[13]) Cohn, Gutachten über die Abwässer versch. Zuckerfabriken. 1881—1884/85.

[14]) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 66 [1886].

[15]) Mendel u. Bradley, Amer. Journ. of Physiol. **17**, 167 [1907].

[16]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 320 [1871]. — Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 263 [1871]. — Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 302 [1873]. — Siegfried, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2711 [1889].

[17]) Gscheidlen, Archiv f. d. ges. Physiol. **8**, 171 [1874]. — Schwiening, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **136**, 444 [1894].

[18]) Moriya, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 397 [1905].

[19]) Zweifel, Archiv f. Gynäkol. **76**, 564 [1905].

[20]) Hoppe-Seyler u. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 374 [1895]. — Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 334 [1893].

[21]) Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 188 [1839]. — Boutron u. Frémy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 181 [1841]. — Stocklasa, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **22**, 460 [1904]. — Tappeiner, Zeitschr. f. Biochemie **19**, 228 [1883]. — Buchner u. Meisenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **349**, 125 [1907]. — Kuprianow, Archiv f. Hyg. **19**, 282 [1894]. — Kerry u. Fränkel, Monatshefte f. Chemie **12**, 350 [1891]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1870 [1897]. — Leichmann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **6**, 245 [1900].

Dextrin, Raffinose, Trehalose, Mannit, Sorbit, Inosit, Dulcit und Glycerin durch Bakterien[1]); aus Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure[2]), aus Eiweißstoffen[3]) durch Milchsäurebakterien oder Pilze. Aus Glucose durch verdünnte Kalilauge[4]) oder Kochen mit Natronlauge (spez. Gewicht 1,27)[5]); beim Erwärmen von Milchzucker mit KOH auf 40°[6]), von Rohrzucker mit Baryt auf 150°[7]); aus Invertzucker durch Kalkhydrat[8]); aus Lävulose durch Natronlauge oder Baryt[9]); beim Erhitzen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ mit Kali auf 205 bis 220°[10]); aus Traubenzuckerlösungen durch Erhitzen mit Barytwasser auf 160°[11]) oder mit Kalilauge auf 35°[12]); aus Glucose oder Lävulose durch n-NaOH auch schon bei längerem Stehen[13]). Aus Alanin $CH_3CH \cdot (NH_2) \cdot COOH$ durch salpetrige Säure[14]); durch Oxydation von Propylenglykol $CH_3CH(OH)CH_2(OH)$ mittels Platinschwarz[15]) oder aus den isomeren Glykolen $CH_3CH(OH)C \equiv C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ durch $KMnO_4$[16]); aus Propylalkohol $CH_3CH_2 \cdot CH_2(OH)$ durch Fehlingsche Lösung bei 240°[17]); aus Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ durch die Ätzkalischmelze[18]) oder aus Glycerinsäure $C_2H_3(OH)_2 \cdot COOH$ beim Kochen mit Kali[19]); aus α-Brompropionsäure $CH_3CH \cdot Br \cdot COOH$[20]) oder α-Chlorpropionsäure[21]) durch Kochen mit ZnO oder $CaCO_3$ oder durch feuchtes Ag_2O, oder aus propionsaurem Kupfer[22]) durch Erhitzen mit H_2O; aus Fleischmilchsäure in Fleischpräparaten beim längeren Aufbewahren („Meat Juice")[23]); aus Methyltartronsäure (Isoäpfelsäure) $CH_3CO(H)(CO_2H)_2$ durch Spaltung neben CO_2[24]); bei der Reduktion der Brenztraubensäure $CH_3CO \cdot COOH$[25]); aus Aldehydäthylchlorid[26]); aus Dichloraceton[27]). — Über die Bildung der i-Milchsäure im pflanzlichen und tierischen Organismus siehe „Physiologische Eigenschaften".

Darstellung: Durch die Milchsäuregärung des Rohrzuckers[28]), des Milchzuckers[29]) oder aus Rohrzucker durch Erwärmen mit Natronlauge[30]). Darstellung der Milchsäure aus ihren

[1]) Emmerling, Zersetzung N-freier organischer Substanzen durch Bakterien. Braunschweig 1902. S. 25. — Hüppe, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **2**, 309 [1884]. — Freudenreich, Centralbl. f. Bakt. u Parasitenkde. **3**, II, 47, 87, 135 [1897]. — Conrad, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1098. — Miskovsky, Chem. Centralbl. **1908**, I, 665. — Herzog u. Hörth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 131 [1909]. — Vohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 984 [1876].

[2]) Meißner, II. Bericht d. Königl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 69. — Seifert u. Hans, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **13**, 536 [1910].

[3]) Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **8**, 737 [1894]. — Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **26**, 226 [1903].

[4]) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 620 [1905].

[5]) Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 346 [1871]. — Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 422 [1894]. — Katsuyama, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 669 [1902].

[6]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 503 [1881].

[7]) Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. **25**, 289 [1876].

[8]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 701 [1882].

[9]) Sobokin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 368 [1885].

[10]) Herrmann u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1335 [1885].

[11]) Schützenberger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **76**, 470 [1873].

[12]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 261 [1881].

[13]) Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1009 [1908].

[14]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 27, 42 [1850].

[15]) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 206 [1858]; **107**, 192 [1858].

[16]) Dupont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 1381 [1909].

[17]) Gaud, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 159 [1895].

[18]) Herter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1167 [1878].

[19]) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 229 [1859].

[20]) Fischer u. Zemplén, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4878 [1909].

[21]) Friedel u. Machuca, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 285 [1861].

[22]) Gaud, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 159 [1895].

[23]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 237 [1909]; **69**, 471 [1910].

[24]) Latham, Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **14**, 536 [1908]. — Brunner, Monatshefte f. Chemie **13**, 834 [1892].

[25]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 227 [1863]. — Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 332 [1863]. — Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 327 [1877]. — Tafel u. Friedrichs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3187 [1904].

[26]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 13, 22 [1853].

[27]) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 247 [1871].

[28]) Bensch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **61**, 174 [1847]. — Lautemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 242 [1860].

[29]) Harz, Jahresber. d. Chemie **1871**, 561.

[30]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 701 [1882].

Salzen[1]). Zur technischen Darstellung der Milchsäure[2]); aus Zucker mittels Fermentwirkung[3]); Gewinnung aus Abwässern[4]). Darstellung von reiner Milchsäure aus technischer Säure[5]). Reinigung über Anilinlactat[6]).

Nachweis: Durch Erhitzen der Milchsäure mit $MnO_2 - H_2SO_4$[7]) oder mit konz. H_2SO_4[8]) oder durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der Säure[9]) entsteht Acetaldehyd, der durch Nitroprussidnatrium + Pyridin nachweisbar (Blaufärbung). i-Milchsäure gibt mit Alkali und Jodjodkalium Jodoform, das mit Anilin Isocyanphenol[10]) bildet. Nachweis in tierischen Organen und Geweben durch Befreiung von Eiweiß und Fett und Darstellung des Zinklactats $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3\,H_2O$[11]). Nachweis im Magensaft durch Ausschütteln mit Äther, die ausgeschüttelte Flüssigkeit gibt dann mit wenig Eisenchlorid und Carbolwasser eine gelbgrüne Färbung[12]), die jedoch auch mit anderen organischen Säuren entsteht[13]). Tiophenlösung gibt mit Milchsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat in schwefelsaurer Lösung kirschrote Färbung[14]).

Bestimmung: Bei Abwesenheit anderer nichtflüchtiger Säuren kann die Milchsäure mit Äther extrahiert und durch das Zinksalz identifiziert werden[15]). Bei Anwesenheit anderer nichtflüchtiger Säuren beruht die Bestimmung auf der Löslichkeit des Bariumlactats in 70—80proz. Alkohol[16]). Die aus tierischen Organen durch Ätherextraktion erhaltene Säure wird bei saurer Reaktion zu Acetaldehyd durch $KMnO_4$ oxydiert, dieser in Jodoform übergeführt und das überschüssige Jod zurücktitriert[17]), dieses Verfahren ist nach Fürth nicht brauchbar. Bestimmung der Milchsäure durch Ermittlung der abgespaltenen Aldehydmenge des auf Bisulfitaddition basierenden jodometrischen Verfahrens nach Ripper[18]). Bestimmung durch Oxydation mittels $KMnO_4$ und Wägen der entstandenen Oxalsäure[19]). Bestimmung als $3\,PbO \cdot 2\,C_3H_6O_3$[20]). Bestimmung der Milchsäure im Magen[21]). Bestimmung mittels Alkohols in der Milch[22]). Bestimmung im Wein[23]), Most und zuckerhaltigen Flüssigkeiten[24]).

---

[1]) Boehringer, D. R. P. 221 112 [1908]. — Erdmann, D. R. P. 217 846 [1908]. — Chem. Fabrik Güstrow, D. R. P. 171 835 [1906].

[2]) Jacqueu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 295 [1891]. — Claflin, Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 516 [1897]. — Kassner, Apoth.-Ztg. **12**, 325 [1897]. — Gadamer, Apoth.-Ztg. **12**, 642 [1897]. — Dammer, Chem. Technologie d. Neuzeit. Stuttgart 1910. Bd. I, S. 674ff.

[3]) Gouthière, Chem. Centralbl. **1910**, I, 815.

[4]) Beckers, D. R. P. 104 281 [1898].

[5]) Chem. Fabrik Flörsheim, H. Nördlinger, D. R. P. 221 786 [1906]. — Waite, D. R. P. 140 319 [1901]. — Just, D. R. P. 203 306 [1907].

[6]) Blumenthal u. Chain, D. R. P. 169 992 [1904].

[7]) Boas, Deutsche med. Wochenschr. **1893**, Nr. 93, 904.

[8]) Denigès, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 647 [1909]

[9]) Herzog, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 263 [1907].

[10]) Vournasos, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 172 [1902]. — Croner u. Cronheim, Berl. klin. Wochenschr. **42**, 1080 [1905].

[11]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **2**, 29.

[12]) Uffelmann, Zeitschr. f. klin. Medizin **8**, 392 [1884]. — Kelling, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 397 [1894]. — Bönninger, Deutsche med. Wochenschr. **1902**, 738.

[13]) Kühl, Pharmaz. Ztg. **55**, 120 [1910]. — ten Doesschate, Diss. Utrecht 1908.

[14]) Fletcher u. Hopkins, Journ. of Physiol. **35**, 247 [1907].

[15]) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 495 [1904].

[16]) Möslinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 1120 [1904]. — Vgl. dagegen: Paris, Stazioni sperim. agrarie ital. **40**, 689 [1908]. — Trummer, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **11**, 492 [1908].

[17]) Jerusalem, Biochem. Zeitschr. **12**, 361, 379 [1908]. — Dagegen: v. Fürth, Biochem. Zeitschr. **24**, 266 [1910].

[18]) v. Fürth u. Charnass, Biochem. Zeitschr. **26**, 199 [1910]. — Ripper, Monatshefte f. Chemie **21**, 1079 [1900].

[19]) Ulzer u. Seidel, Monatshefte f. Chemie **18**, 138 [1897].

[20]) Palm, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 223 [1883]; **26**, 34 [1887]. — Dagegen: Ulzer u. Seidel, Monatshefte f. Chemie **18**, 138 [1897].

[21]) Boas, Münch. med. Wochenschr. **1893**, Nr. 43. — Zeehuisen, Centralbl. f. inn. Medizin **25**, 353 [1904]. — Croner u. Cronheim, Berl. klin. Wochenschr. **42**, 1080 [1905]. — Thomas, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 540 [1907].

[22]) Walck, Pharmaz. Ztg. **44**, 906 [1899].

[23]) Schneller, Diss. Würzburg 1905. — Partheil, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 304 [1903].

[24]) Legler, Arbeiten a. d. Hyg. Inst. zu Dresden **2**, 91 [1908].

Bestimmung im Käse[1]); in milchsauren Salzen[2]). Bestimmung des Anhydridgehalts der offizinellen Milchsäure[3]). Untersuchung und Analyse technischer Milchsäure[4]). Trennung und Bestimmung der Milchsäure und Bernsteinsäure[5]).

Physiologische Eigenschaften: In Pflanzen entsteht i-Milchsäure als Produkt intramolekularer Atmung der Zellen[6]). — Milchsäuregärung[7]): Die i-Milchsäure bildet sich aus Kohlehydraten (Glucose, Milchzucker, Maltose, Mannit, Arabinose, Trehalose, Lävulose, Galaktose, Stärke, Dextrin, Raffinose, Xylose, Sorbit, Inosit, Dulcit, Glycerin) durch Milchsäurebakterien[8]), durch Bakterienpräparate[9]), durch Hefenzymase[10]); aus Kohlehydraten milchsäureerzeugende Bakterien sind: Bac. acidi lactici und Bact. lactis acidi[11]), Bact. coli[12]), Bac. Plectridium pectinovorum[13]), Bac. Sacchar. apiculatus[14]), Bac. aerogenes lactis[15]), Cholerabacillus[16]), Mannitbacillus[17]), Wasserbacillus[18]), Bac. des malignen Ödems[19]) u. a. Die i-Milchsäure bildet sich ferner aus Eiweißstoffen (Pepton, Diastase, Fibrin, Casein) durch Milchsäurebakterien[20]) und aus organischen Säuren (Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure) durch Sproß- und Schimmelpilze[21]). — Produkte, aus denen die Milchsäure durch Gärung sich bildet, sind die Milch[11]), roher Kakao[22]), Soyasauce[23]), eingesäuerte Gemüse, Sauerfutter, Käse, Kefir, Kumys, Mazun, Sauerteig u. a.[24]) (Lafar, Handbuch). Die Bildung

[1]) Suzuki u. Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1364 [1909].

[2]) Paeßler, Chem. Centralbl. **1908**, I, 66.

[3]) Kunz, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins **39**, 186 [1901].

[4]) Besson, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1293; Chem.-Ztg. **35**, 26 [1911]. — Philip, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1374.

[5]) Guerbet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 168 [1906].

[6]) Stoklasa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 303 [1907]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **22**, 460 [1906]; **24**, 542 [1906].

[7]) Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. **1**, 263. — Lafar, Handb. d. techn. Mykol. Jena 1905—1908. **2**, 48. — Hörth, Dissertation Karlsruhe **1909**, 96.

[8]) Leichmann, Centralbl. f. Bakt. u Parasitenkde. [2] **6**, 245 [1900]. — Weiß, Jahresb. f. Landwirtsch. **47**, 141 [1899]. — Tollens, Jahresb. f. Landwirtsch. **49**, 29 [1901]. — Schweitzer, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **10**, 501 [1903]. — Stoklasa, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **22**, 460 [1904]. — Buchner u. Meisenheimer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **349**, 125 [1907]. — Grimbert, Annales de l'Inst. Pasteur **10**, 708 [1896]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **191**, 260 [1896]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1870 [1897]. — Jensen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **4**, 196 [1898]. — Conrad, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1098. — Herzog u. Hörth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 131 [1909]. — Weitere Literaturangaben s. unter „Bildung".

[9]) Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 381 [1903]; **43**, 482 [1906]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 634 [1903].

[10]) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1514 [1904]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 620 [1905].

[11]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **45**, 913 [1857]; **47**, 224 [1858]; **48**, 337 [1859]. — Lister, Transact. Pathol. Soc. London **29** [1878]. — Esten, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **16**, 576 [1906]. — Hueppe, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **2**, 309 [1884]; Deutsche med. Wochenschr. **10** [1884]. — Leichmann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **5**, 344 [1899]. — Weigmann, Milchztg. **25**, 147 [1896].

[12]) Péré, Annales de l'Inst. Pasteur **7**, 737 [1893]. — Grimbert, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 192, 684 [1896]. — Harden, Proc. Chem. Soc. **17**, 57 [1900].

[13]) Störmer, Diss. Leipzig 1904.

[14]) Amthor, Chem.-Ztg. **15**, 670 [1891].

[15]) Frey, Schweizer. Wochenschr. f. Pharmazie **29**, 111 [1891].

[16]) Bovet, Annales de Microgr. **3**, 353 [1891].

[17]) Gayon u. Dubourg, Annales de l'Inst. Pasteur **15**, 527 [1901].

[18]) Schardinger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **8**, 144 [1890].

[19]) Kerry u. Fränkel, Monatshefte f. Chemie **12**, 350 [1891].

[20]) Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **8**, 737 [1894]. — Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **26**, 226 [1903].

[21]) Meißner, II. Bericht d. Königl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 53, 69. — Jensen, Chem. Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **4**, 196 [1898].

[22]) Preyer, Der Tropenpflanzer **5**, 157 [1901].

[23]) Saito, Botan. Magazine Tokyo **19**, Nr. 222, 75 [1905].

[24]) Schulz, Berichte d. Königl. Lehranstalt f. Wein-, Obst- u. Gartenbau. Geisenheim 1904. S. 162. — Weiß, Diss. Basel 1899. — Aderhold, Landw. Jahrbücher **18**, 69 [1889]. — Conrad, Archiv f. Hyg. **24**, 56 [1897]. — Reichardt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **5**, 43 [1891]. — Fittbogen, Landw. Jahrbücher **1**, 628 [1872]. — Boehmer, Ernten u. Konservierung der landwirtschaftlichen Futtermittel. Berlin 1900. — Harrison, Transact. Canad. Inst. Agric. College

der Milchsäure ist nicht ein Produkt des Lebens der Bakterien als solches, sondern eines von ihnen gebildeten Enzyms. Der Milchzucker zerfällt durch die Gärung nach der Formel: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\,CH_3CH(OH)CO_2H$. Die Zersetzung der d-Glucose durch Bact. coli entspricht nahezu der Formelgleichung: $2\,C_6H_{12}O_6 + H_2O = 2\,C_3H_6O_3 + CH_3COOH + C_2H_5OH + 2\,CO_2 + 2\,H_2$. Doch da die Wärmebildung größer ist, als der chemischen Formel entsprechen würde, verläuft der Gärungsprozeß wahrscheinlich komplizierter[1]); andere Autoren fanden, daß Bakterien der Art Bact. lactis acidi eine Gärung erregen, die der Gleichung nahekommt (Leichmann, Weigmann). Die Modifikation der Milchsäure hängt von der Art des Säureerregers ab (Kozai, Thiele, Kayser, Günther und Thierfelder). Für die Tatsache, daß die Zuckerarten sich den verschiedenen Milchsäurebakterien gegenüber verschieden verhalten, gibt die Beziehung zur sterischen Konfiguration ausreichende Erklärung[2]). Bei der spontanen Zersetzung der Milch bilden sich die verschiedenen Milchsäuren je nach der Temperatur, bei 15—20° d-Säure, bei 37° i-Säure und nach längerem Stehen bei 37° l-Säure[3]). Das Auftreten von i-Säure bei der spontan auftretenden Gärung ist die Folge des Zusammenwirkens von d- und l-Milchsäure bildenden Bakterien, das noch häufigere Vorkommen von d-Säure wird durch das überwiegende Vorhandensein von Bact. lactis acidi L. (= Streptococcus lacticus Kruse) veranlaßt. Bestimmung des Säuregrades in der Milch[4]). Über die bei der Gärung der Milch und andern Nährstoffen entstehenden größten Mengen an Milchsäure[5]). Die bei der zellfreien Gärung auftretende Säure stammt wahrscheinlich aus Zucker. Bei der alkoholischen Gärung entsteht sie nicht als Zwischenprodukt, als Vorstufe der bei dieser Gärung auftretenden geringen Menge Milchsäure ist das Dioxyaceton $CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$ anzusehen[6]).

Die Milchsäuregärung wird befördert durch Sauerstoffzufuhr; das Temperaturoptimum beträgt 44—52°[7]); sie wird ferner beschleunigt durch Zusatz kleiner Mengen von Magnesiumsalzen[8]). Sistiert oder verzögert wird sie durch reichlichen Luftzutritt[9]), durch starke Säuren, Alkalien, Protoplasmagifte[10]), durch Radiumemanation[11]), durch Fluorescenz, Chloroform, Benzol[12]), Glycerin[13]), Metalle alkalischer Erden[14]), Metalle in sehr schwacher Verdünnung[15]).

Guelph **7**, 103 [1901]. — van Slyke u. Hart, New York Agric. Experim. Stat. Geneva N. Y. **1902**, Bull. Nr. 214. — v. Freudenreich, Landw. Jahrbücher d. Schweiz **10**, 1 [1896]. — Allik, Diss. Dorpat 1895. — Dochmann, Malys Jahresber. d. Tierchemie **11**, 190 [1881]. — Biel, Malys Jahresber. d. Tierchemie **16**, 159 [1886]. — Emmerling, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **4**, 418 [1898].

[1]) Rubner, Archiv f. Hyg. **57**, 248 [1906].

[2]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2985 [1894]; **28**, 1429 [1895]. — Harden, Proc. Chem. Soc. **17**, 57 [1900].

[3]) Thiele, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 394 [1904]. — Heinemann, Journ. of biol. Chemistry **2**, 603 [1907]. — Beijerinck, Koninkl. Acad. v. Wetenschappen, Natuurk. Afk. **15**, 883 [1907]. — Kozai, Zeitschr. f. Hyg. **31**, 337 [1899]; **38**, 386 [1901]. — Günther u. Thierfelder, Archiv f. Hyg. **25**, 164 [1895]; Hyg. Rundschau **10**, 769 [1900].

[4]) Soxhlet u. Henkel, Répert. d'analyt. Chem. **7**, 61 [1887]. — Thörner, Chem.-Ztg. **16**, 1469 [1892]; Milchztg. **22**, 58 [1893]. — Söldner, Landw. Versuchsstationen **35**, 351 [1888]. — Pfeiffer, Analyse der Milch. Wiesbaden 1887.

[5]) v. Freudenreich, Annales de Microgr. **2**, 257 [1889/1901]. — Hueppe, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **2**, 309 [1884]. — Weigmann, Jahresber. d. Versuchsstation f. Molk. Kiel **1890/91**, 25; **1891**, 24. — Conrad, Archiv f. Hyg. **29**, 56 [1897]. — Wehmer, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **10**, 625 [1903]. — Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **26**, 226 [1903]. — Weiß, Arbeiten a. d. Bakter. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe **2**, 264 [1902]. — Müller, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **17**, 468, 627, 713 [1906].

[6]) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1773 [1910]. — Löb, Biochem. Zeitschr. **12**, 78, 406, 466 [1908]. — Slator, Journ. Chem. Soc. **93**, 217 [1908]. — Vgl. dazu: Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 417 [1904].

[7]) Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1494 [1892]. — Mayer, Zeitschr. f. Spiritusind. **14**, 183 [1891]. — Hueppe, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **2**, 309 [1884].

[8]) Richet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 1436 [1903]; **60**, 455 [1906].

[9]) Leichmann, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **5**, 344 [1899]. — Barthel, Revue génér. du lait **3**, 294 [1904].

[10]) Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1494 [1892]. — Chassevaut u. Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 673 [1893].

[11]) Richet, Arch. intern. de Physiol. **3**, 130 [1905].

[12]) Richet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 216 [1904].

[13]) Munk, Malys Jahresber. d. Tierchemie **7**, 362 [1878].

[14]) Aloy u. Bardier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 847 [1902].

[15]) Richet, Biochem. Zeitschr. **10**, 454 [1908].

Phosphorescierendes Schwefelcalcium bewirkt zunächst Reizung, dann Verzögerung[1]). Pepsin hemmt die Gärung nicht, dagegen Salzsäure (0,7‰)[2]). Einfluß organischer Säuren auf die Gärung[3]). Milchsäurebakterien sind gegen Gifte weniger resistent als Fäulnisbakterien[4]). Langandauernde Fäulnis der Milch vermehrt die Milchsäure[5]). Nebenprodukte der Gärung sind flüchtige Fettsäuren (Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure). — Milchsäure selbst sistiert die Gärung, Zusatz von Neutralisationsmitteln (Metalloxyde, Carbonate) hebt diese Hemmung auf. Sie übt einen toxischen Einfluß auf das Wachstum vieler Schimmelpilze aus[6]) und auf die Lebensdauer von Bakterien[7]); 0,5proz. Milchsäure verzögert das Wachstum von Rhizopus japonicus[8]); 0,6—0,7proz. wirkt sie hemmend auf die Rohrzuckerspaltung durch Asp. Oryzae[9]), toxisch in 0,0001proz. Normallösung auf Paramoicium aurelia[10]); die Peptonisation des Caseins durch Mikroben wird durch sie gehemmt[11]); fäulnishemmende Wirkung der Lactose infolge Vergärung zu Milchsäure[12]); 0,5proz. wirkt sie nicht auf Maltase[13]), 0,3proz. nicht ungünstig auf die Gärkraft des Hefepreßsaftes[14]); in 1proz. Lösung verhindert sie die Selbstgärung lebender Hefe[15]). — Milchsäure selbst wird von lebender Hefe nicht vergoren[16]); 1proz. Lösung entwickelt erst auf Zusatz von Glucose Kohlensäure[17]); das Natriumsalz wird von Zymin, Preßhefe oder untergäriger Hefe vergoren[15]); über die Assimilation der Milchsäure durch Hefen[18]). Milchsäure als Kohlenstoffquelle für Pilze[19]), für Bakterien[20]); das Ammonsalz und Lactamid als Nährstoff für Asperg. niger[21]); Milchsäure als Nährstoff für Denitrifikationsbakterien[22]); Verbrennung in faulender Milch durch Oidium lactis[23]); Assimilation durch Mykodermaarten[24]). Spaltung der Säure in Alkohol und CO_2 durch Lactacidase[25]). Calciumlactat geht durch Gärung mittels des Pasteurschen Buttersäurefermentes in Fettsäuren und Äthylalkohol über[26]), andere Bakterien bilden neben CO_2 und Wasserstoff Buttersäure, Essigsäure, Capronsäure, Bernsteinsäure, Propionsäure, Valeriansäure[27]). Durch

[1]) Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 588 [1904].

[2]) Richet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 550 [1878]. — Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 74 [1890].

[3]) Höft, Milchztg. **26**, 211 [1897].

[4]) Rahn, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **14**, 21 [1905].

[5]) Blumenthal u. Wolff, Malys Jahresber. d. Tierchemie **36**, 244 [1907].

[6]) Duclaux, Annales de l'Inst. Pasteur **3**, 109 [1889]. — Lewkowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2721 [1883]. — Linossier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 10 [1891].

[7]) Wehmer, Chem.-Ztg. **30**, 1033 [1906].

[8]) Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **25**, 205 [1902].

[9]) Kellner, Mori u. Nagaoka, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 293 [1889].

[10]) Barrat, Proc. Chem. Soc. **74**, 100 [1904].

[11]) Laxa, Milchw. Centralbl. **3**, 200 [1907].

[12]) Simnitzki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 99 [1903].

[13]) Bokorny, Chem.-Ztg. **25**, 502 [1901]; **26**, 701 [1902]; **27**, 502 [1903].

[14]) Buchner, Die Zymasegärung. München-Berlin 1903.

[15]) Kohl, Botan. Centralbl., Beil. **25**, Abt. I, 115 [1910].

[16]) Buchner u. Meisenheimer, Landw. Jahrbücher **38**, Erg. V, 265 [1908]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1773 [1910].

[17]) Slator, Journ. Chem. Soc. **93**, 217 [1908].

[18]) Laurent, Annales de l'Inst. Pasteur **2**, 113 [1888]; Annales de la Soc. belg. de Microscopie **14**, 29 [1890].

[19]) Duclaux, Annales de l'Inst. Pasteur **3**, 109 [1889]. — Pfeffer, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 206 [1895]. — Went, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **7**, 544 [1901]. — Wehmer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **21**, 67 [1903]. — Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 240 [1902].

[20]) Maaßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 390 [1895]. — Fränkel, Hyg. Rundschau **4**, 769 [1899]. — Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **8**, 737 [1894]. — Weiß, Arbeiten a. d. Bakter. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe **2**, 264 [1902].

[21]) Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 538 [1902]; **2**, 570 [1902].

[22]) Jensen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **5**, 716 [1899].

[23]) Tissier u. Gasching, Annales de l'Inst. Pasteur **17**, 540 [1903].

[24]) Meißner, Berichte d. Königl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 53, 69. — Will u. Leberle, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **28**, 1 [1910].

[25]) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1514 [1904]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 620 [1905].

[26]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1309 [1880].

[27]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1898 [1878]; **12**, 479 [1879]; **13**, 1309 [1880]; **17**, 1188 [1884]. — Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 80 [1854]. — Baginsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 434 [1888].

Bacillen des malignen Ödems in Wasserstoffatmosphäre entstehen Propylalkohol, Ameisensäure, Buttersäure[1]). In Berührung mit faulem Käse geht Calciumlactat in Calciumbutyrat über[2]). An der Sonne und bei Luftzutritt bildet sich Alkohol, Calciumacetat und Calciumcarbonat, bei Gegenwart von Quecksilbersalzen entsteht das Butyrat[3]). Photochemische Zersetzung des Calciumlactats in CO_2, CO, CH_4, H_2[4]).

Die Produkte der Milchsäuregärung treten im tierischen Organismus nach Genuß von Kohlenhydraten in der ersten Zeit der Magenverdauung auf[5]). Milchsäurebildung im Magen[6]); im Respirationszentrum beim Atmen unter anormalen Bedingungen[7]). Postmortale Vermehrung des i-Milchsäuregehaltes der tierischen Leber[8]). Auftreten der Säure im Kaninchenharn nach subcutaner Injektion von Inosit[9]), ferner nach Eingabe (per os) von Alanin[10]), nach Arsenvergiftungen[11]). — Milchsäure (per os als Natriumsalz) wird vom Organismus verbrannt[12]). Normale, sowie phosphorvergiftete Kaninchen scheiden nach subcutaner Einführung von Natriumlactat die Milchsäure teils als i- und l-Milchsäure, teils als ätherlösliche Säuren aus[13]). Bei der Injektion von Calciumlactat (Hunde, Kaninchen) beeinflußt das Ca-Ion die Verbrennung der Milchsäure im Organismus wenig[14]). Natriumlactat (subcutan injiziert) findet sich im Kaninchenharn bei Sauerstoffmangel (CO-Vergiftung) als i + d-Säure wieder[15]). Vom Diabetiker werden Alkalilactate vollkommen verbrannt[16]). Stadelmann fand Milchsäure im Diabetikerharn wieder nach Einnahme per os[17]). Verhalten von i-Milchsäure im intermediären Stoffwechsel[18]): Milchsäure verschwindet aus dem Blut und Urin phloridzindiabetischer, phosphorvergifteter Tiere; die N-Ausscheidung wird durch Zufuhr von i-Säure vermindert, die Zuckerausscheidung vermehrt (phloridzinvergifteter Hund). Bildung von Alanin aus Milchsäure durch überlebende Hundeleber[19]). — Milchsäure per os ruft beim Säugetier keine besonderen, pharmakologischen Wirkungen hervor[20]); die Lactate sind weniger giftig als die Salze der Fettsäuren. Einnahme von 400 g Säure (Acidität 1,5—6‰ HCl entspr.) verlangsamt die Magenverdauung[21]). Bei fortgesetzter Fütterung soll bei Fleischfressern Rachitis und Osteomalacie hervorgerufen werden[22]). Einwirkung auf den Stoffwechsel des Säuglings[23]). Milchsäure steigert die Phagocytose[24]), drückt die

---

[1]) Kerry u. Fränkel, Monatshefte f. Chemie **12**, 350 [1891].

[2]) Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1862**, 477; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **52**, 344, 1260 [1861]. — Troili-Petersson, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **24**, 333 [1909].

[3]) Duclaux, Bulletin de la Soc. chim. **47**, 385 [1887]; Annales de l'Inst. Pasteur **7**, 751 [1893].

[4]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 478 [1910].

[5]) Ewald, Klinik f. Verdauungskrankheiten **1**, 83 [1890]. — Magnus-Levy, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1902**, 365.

[6]) Strauß Berl. klin. Wochenschr. **32**, 805 [1895]. — Bial, Berl. klin. Wochenschr. **32**, 123, 213 [1895]. — Boas, Berl. klin. Wochenschr. **32**, 189 [1895]. — Rosenheim u. Richter, Zeitschr. f. klin. Medizin **28**, 505 [1895]. — Hoppe-Seyler, Münch. med. Wochenschr. **42**, 1161 [1895]. — Klemperer, Deutsche med. Wochenschr. **21**, 218 [1895]. — Sandberg, Zeitschr. f. klin. Medizin **51**, 80 [1904]. — Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. **26**, Nr. 22 [1904]. — Cohendy, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 558, 602 [1906].

[7]) Douglas u. Haldane, Journ. of Physiol. **38**, 401, 420 [1909].

[8]) Morishima, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 217 [1900].

[9]) Mayer, Biochem. Zeitschr. **9**, 533 [1908].

[10]) Neuberg u. Langstein, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1903**, Suppl. 514.

[11]) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 334 [1893].

[12]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 35 [1882].

[13]) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 387 [1909]. — Mayer, Biochem. Zeitschr. **9**, 533 [1908].

[14]) Bonanni, Archiv. di Farmacol. sperim. e scienze affini **3**, 276 [1904].

[15]) Hoppe-Seyler u. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 365 [1895].

[16]) Nencki u. Sieber, Berl. klin. Wochenschr. **1875**, Nr. 35.

[17]) Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 442 [1883].

[18]) Mandel u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **16**, 129 [1906].

[19]) Embden u. Schmitz, Biochem. Zeitschr. **29**, 423 [1910].

[20]) Faust, Chem.-Ztg. **34**, 57 [1910].

[21]) Gilbert u. Dominici, Malys Jahresber. d. Tierchemie **24**, 343 [1895].

[22]) Heitzmann, Anzeiger d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien **1873**, Nr. 17. — Siedamgrotzky u. Hofmeister, Archiv f. wissensch. Tierheilkunde **5**, 243 [1880]. — Dagegen: Heiß, Zeitschr. f. Biol. **12**, 151 [1876].

[23]) Klotz, Jahrb. f. Kinderheilk. **70**, 1 [1909].

[24]) Bechhold, Münch. med. Wochenschr. **55**, 1777 [1908].

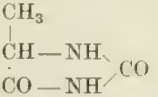
Dissoziationskurve des Blutes ähnlich wie CO_2 herab[1]), vermindert die Schlaghöhe des isolierten, überlebenden Säugetierherzens[2]); sie ruft beim Huhn (per os) Harnsäurevermehrung hervor[3]); sie steigert die Zuckerausscheidung beim pankreasdiabetischen Tier[4]). Natriumlactat (intravenös injiziert) übt auf die Sauerstoffaufnahme keinen Einfluß aus[5]); setzt die Muskelarbeit (beim Frosch) herab[6]). Natriumlactat als Ermüdungsstoff[7]). Milchsäure liefert zur Ernährung des Herbivoren nur Wärme, die ungenützt abgegeben wird[8]). Das Optimum der Acidität der Milchsäure ist bei der Pepsinverdauung für Casein 4—5mal größer als das der HCl[9]). Über die Resorption von aktiven Komponenten im Darm; eine selektive Resorption findet bei den Milchsäuren nicht statt[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: i-Milchsäure = (d + l)-Milchsäure. Vermischt man die Lösungen gleicher Moleküle des d- und l-milchsauren Zinks, so scheidet sich das schwerer lösliche Salz der i-Milchsäure aus[11]). Sehr hygroskopische Krystalle vom Schmelzp. 18°. Siedep. 119° bei 12 mm[12]). Spez. Gewicht 1,2485 bei 15°. Flüchtigkeit[13]). Elektrisches Leitungsvermögen[14]). Lösungs- und Neutralisationswärme in Alkohol[15]). Alkalibindungsvermögen[16]). K = 0,00031. Dielektrizitätskonstante[17]). Einwirkung der elektrischen Entladung[18]). Spaltung der i-Milchsäure durch Krystalliastion des neutralen Strychnin-, Chinin-, Morphinsalzes in ihre aktiven Komponenten[11])[19]). Photochemische Zersetzung der Säure und ihrer Salze in Brenztraubensäure, Aldehyd und CO_2[20]). Dissoziation[21]).

Die i-Milchsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, weniger in Äther. Bei 140° geht sie in ihr Anhydrid über. Durch Destillation zerfällt sie in Lactid, Aldehyd, CO_2, CO und H_2O. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 130° entsteht Ameisensäure und Aldehyd: $C_3H_6O_3 = HCOOH + CH_3CHO$; durch konz. H_2SO_4 entsteht CO. Chromsäure oxydiert zu Essigsäure und CO_2; Wasserstoffsuperoxyd zu Aldehyd, CO_2 und H_2O[22]), ebenso MnO_2 oder PbO_2 und H_2SO_4; MnO_2 und HCl zu Acetaldehyd und Chloral. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure, $KMnO_4$ zu Brenztraubensäure, auch Bromwasser führt in diese Säure über[23]). Durch Erwärmen des Silbersalzes mit alkoholischem Jod entsteht Aldehyd und CO_2[24]); durch Elektrolyse der Säure bilden sich diese Verbindungen gleichfalls. Jodwasserstoff reduziert zu Propionsäure, konz. Bromwasserstoff zu α-Brompropionsäure; Brom bei 100° zerstört die Säure. Chloroformbildung aus Milchsäure durch Chlorkalk[25]). Durch trockne Destillation des Kalksalzes entstehen C_3H_6, C_2H_4, CO_2; beim Erhitzen Äthylalkohol und Säuren[26]). Die Alkali-

[1]) Barcroft u. Orbeli, Journ. of Physiol. **41**, 355 [1910].
[2]) Backmann, Centralbl. f. Physiol. **20**, 801 [1907].
[3]) Wiener, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902].
[4]) Embden u. Salomon, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 63 [1904].
[5]) Zuntz u. Mering, Archiv f. d. ges. Physiol. **32**, 173 [1883]. — Wolfers, Archiv f. d. ges. Physiol. **32**, 222 [1883].
[6]) Santesson, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **30**, 411 [1892].
[7]) Preyer, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1875**, Nr. 35.
[8]) Kellner, Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte **1904**, II 1, 145.
[9]) Fede u. Finizio, Malys Jahresber. d. Tierchemie **32**, 393 [1903].
[10]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 437 [1908].
[11]) Purdie u. Walker, Journ. Chem. Soc. **61**, 757 [1892]. — Gadamer, Apoth.-Ztg. **12**, 642 [1897].
[12]) Krafft u. Dyes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2590 [1895].
[13]) Müller, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1206 [1896]. — Utz, Chem.-Ztg. **29**, 363 [1904].
[14]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 191 [1889].
[15]) Tanatar, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 172 [1898].
[16]) Degener, Chem. Centralbl. **1897**, II, 936.
[17]) Löwe, Wiedemanns Annalen d. Physik **66**, 398 [1898]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[18]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 687 [1898].
[19]) Jungfleisch, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 56 [1904]. — Irvine, Journ. Chem. Soc. **89**, 935 [1906].
[20]) Ganassini, Bolletino Chim. Farmac. **48**, 785 [1909]. — Centralbl. f. Biochemie u. Biophysik **11**, 378 [1911]. — H. Euler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 311 [1911].
[21]) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 247 [1904].
[22]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 91 [1908].
[23]) Denigès, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 149 [1909].
[24]) Herzog u. Leiser, Monatshefte f. Chemie **22**, 357 [1901].
[25]) Eberhard, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **7**, 125 [1901].
[26]) Hanriot, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 417 [1885]; **45**, 80 [1886]. — Hoppe, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 352 [1879].

schmelze liefert Fettsäuren[1]). PCl_5-Einwirkung α-Chlorpropionsäurechlorid; Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz[2]). Einwirkung von Milchsäure auf Casein; Bildung von Lactaten[3]); Milchsäure löst Eiweiß und Horngewebe. Durch Erhitzen mit Glycerin entstehen Glycerinmono- und -dilactat[4]). Lactylharnstoff



aus Lacturaminsäure durch HCl[5]); Acide $CH_3CH(OH)CON_3$[6]). Verwendung der Milchsäure in der Färberei[7]) und Lederindustrie[8])

Salze, Lactate:[9]) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2Na$, amorph, zerfließlich. — $CH_3CH \cdot (ONa) \cdot CO_2Na$, löslich in abs. Alkohol. — $[CH_3CH \cdot (OH)CO_2]_2Mg + 3\,H_2O$, löslich in H_2O. — $[CH_3CH \cdot (OH)CO_2]_2Ca + 5\,H_2O$[10]), löslich in H_2O, unlöslich in kaltem Alkohol. Bei 100 H_2O-frei. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Ca + 2\,CH_3CH(OH)CO_2H + 2\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Ca + 2\,CH_3CH(OH)CO_2Na + 2\,H_2O$. $[CH_3 \cdot CH(OH)CO_2]_2Ca + 2\,CH_3CH(OH)CO_2K$[11]). — $CH_3CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CaCl + 3\,H_2O$, löslich in H_2O oder Alkohol. — Calciumformiatdoppelsalz: $HCO_2 \cdot CaO_2C(HO)HC \cdot CH_3 + CaCl_2 + 10\,H_2O$, Nadeln in H_2O oder Alkohol löslich. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Sr + 3\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Ba + 2\,CH_3CH(OH)CO_2H$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Ba + 4\,H_2O$, Schmelzp. 130°, bei 100° H_2O-frei, löslich in H_2O oder Glycerin. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn$[12]). — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn + 3\,H_2O$. Verwendung zum Beizen vegetabilischer Gespinstfasern. — $[CH_3CH(OH) \cdot CO_2]_2Zn + 2\,NH_3$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn + 3\,NH_3$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn + CH_3CH(OH) \cdot CO_2NH_4 + 3\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH) \cdot CO_2]_2Zn + 2\,CH_3CH(OH)CO_2Na + 2\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH) \cdot CO_2]_2Cd$, löslich in H_2O. — Mercurilactate[13]): $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Hg$, löslich in H_2O; $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Hg_2$, (+ H_2O), schwer löslich in H_2O. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_3Al$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_3Al + [CH_3CH(ONa)CO_2]_3Al + 5\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_6Ce_2 + 7\,H_2O$ (?), löslich in H_2O. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Be_2O + H_2O$. — $(C_3H_5O_3)_6Be_{13}O_{10} \cdot 19\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Sb \cdot CH_3CH(OH)CO_2Na$. — Antimoncalciumlactat[14]). — Antimondoppellactate[15]). Wirkung von Antimonyllactaten auf Ratten[16]). — $CH_3CHO \cdot CO_2Sn$, unlöslich in H_2O. — $[CH_3CH(OK)CO_2]_2 \cdot SnO_2$, löslich in H_2O oder Alkohol. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Pb$, löslich in H_2O. — CH_3CHOCO_2Pb. — $CH_3CH(OH) \cdot CO_2 \cdot Bi \cdot O_2C \cdot O \cdot HC \cdot H_3C$[17]). — $CH_3CH(OH)CO_2 \cdot UrO$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Mn + 3\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Fe + 3\,H_2O$, aus Eisenfeilspänen und Milchsäure oder aus dem Bariumsalz und $FeSO_4$ durch Fällen mit Alkohol. Löslich in H_2O. „Ferrum lacticum" (0,1–0,5 g) übt einen adstringierenden Einfluß auf die Magenschleimhaut aus. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Co + 3\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Ni + 3\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Cu + 2\,H_2O$, löslich in H_2O[18]). Verwendung zur Zuckerbestimmung[19]). —

---

[1]) Raper, Journ. of Physiol. **32**, 216 [1905]. — Herrmann u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1336 [1885].

[2]) Purdie u. Lander, Journ. Chem. Soc. **73**, 296 [1898].

[3]) Laxa, Milchw. Centralbl. **1**, 538 [1905].

[4]) Kalle & Co., D. R. P. 216 917 [1908].

[5]) Andreasch, Monatshefte f. Chemie **23**, 803 [1902].

[6]) Curtius u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2794 [1901].

[7]) Fuchs, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1183.

[8]) Claflin, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 210 [1901].

[9]) Engelhardt u. Maddrell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **63**, 88 [1847]. — Brüning, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 192 [1857].

[10]) Friedel u. Würtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **63**, 114 [1861]. — Claus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 287 [1872].

[11]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 352 [1854].

[12]) Berthelot u. Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 920 [1899].

[13]) Guerbet, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **16**, 5 [1902].

[14]) Chem. Werke Schuster & Wilhelmy, D. R. P. 216 158 [1909].

[15]) Moritz, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1143 [1904].

[16]) Plimmer u. Fry, Proc. Roy. Soc. B. **81**, 354 [1909].

[17]) Telle, Archiv d. Pharmazie **246**, 484 [1908].

[18]) Engelhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 249 [1849].

[19]) Carrez, Annales de Chim. analyt. appl. **14**, 332 [1909].

$CH_3CH \cdot O \cdot CO_2Cu$, schwer löslich in H_2O. — $CH_3CH(OH)CO_2 \cdot Cu(NH_3)_2Cl$. — $CH_3CH(OH)CO_2 \cdot Cu(NH_3)_2Br$, blaue Krystalle. — $CH_3CH(OH)CO_2Ag$ [1]); $+ \frac{1}{2} H_2O$, löslich in H_2O oder heißem Alkohol; Verwendung als Antisepticum, „Acetol“ [2]).

Methylester $CH_3CH(OH)CO_2CH_3$ [3]). Siedep. 144,8° bei 760 mm. Spez. Gewicht 1,0898 bei 19°. Durch H_2O zersetzlich. Nachweis des Esters [4]).

Äthylester $CH_3CH(OH)CO_2C_2H_5$. Aus der Säure und abs. Alkohol bei 170° [5]). Siedep. 154,5° bei 760 mm. Spez. Gewicht 1,0308 bei 19°. Verbindet sich mit Chloral [6]).

Bornylester $CH_3CH(OH)CO_2C_{10}H_{17}$. Öl vom Siedep. 136° bei 10 mm [7]).

Menthylester $CH_3CH(OH)CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Nadeln vom Schmelzp. 32°. Siedep. 142° bei 15 mm [7]).

Anhydrid, Lactylmilchsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot HC\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$. Aus der Säure durch Erhitzen oder längeres Stehen [8]). Amorph; zersetzt sich bei 250—260°. Durch Alkali verseifbar.

Lactid $\begin{matrix} H_3C \cdot CH \cdot O \cdot CO \\ | \qquad\qquad | \\ CO \cdot O \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Schmelzp. 124,5°; 128°. Siedep. 255°; 142° bei 8 mm. Entsteht aus der Säure durch Destillation [9]). Schwer löslich in H_2O oder Alkohol. Liefert beim Kochen mit Zinkcarbonat das Zinksalz der i-Milchsäure; aktive Milchsäure kann auf diesem Wege in inaktive übergeführt werden. Die optische Drehung nimmt bei der Lactidbildung stark zu. Lactid $C_3H_4O_2$ [1]). (d + l)-Dilactid [10]).

Lactyllactylmilchsäure $CH_3CH(OH) \cdot CO_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{HC}} \cdot CO_2HC\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$. Aus der Säure durch Erhitzen auf 90—100° bei 25 mm [11]). Nadeln vom Schmelzp. 39°. Siedep. 235—240° bei 20 mm.

Amid $CH_3CH(OH)CONH_2$. Aus dem Äthylester durch Ammoniak [12]) oder aus dem Anhydrid [13]) oder Lactid [14]). Schmelzp. 74°. Löslich in H_2O oder Alkohol. Derivate [15]).

Nitril $CH_3CH(OH)CN$. Aus Acetaldehyd und wasserfreier Blausäure [16]). Siedep. 102° bei 30 mm. Löslich in H_2O oder Alkohol.

Methoxypropionsäure $CH_3 \cdot CH(\cdot OCH_3)CO_2H$ [17]). Öl vom Siedep. 108—110° bei 30 mm. $[\alpha]_D^{20°} = -75,74°$.

Äthoxypropionsäure $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)CO_2H$. 1. i-Säure, Siedep. 131—133° bei 63 bis 68 mm [17]) [18]); 2. d-Säure, $[\alpha]_D^{12} = +56,96°$ [19]); 3. l-Säure, $[\alpha]_D^{20°} = -66,36°$. Siedep. 105—106° bei 16—19 mm [17]).

---

[1]) Berthelot u. Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 920 [1899].
[2]) Schill, Therap. Monatshefte **1899**, Nr. 3.
[3]) Schreiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **197**, 12 [1879].
[4]) Takahashi, Bulletin of the College of Agricult. Tokio **7**, 565 [1907].
[5]) Friedel u. Würtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **63**, 102 [1861]. — Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 58 [1863].
[6]) Henry, Jahresber. d. Chemie **1874**, 511.
[7]) Mc Kenzie u. Thompson, Journ. Chem. Soc. **87**, 1004 [1905].
[8]) Engelhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 242 [1849]. — Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 181 [1872]. — Brüggen, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 338.
[9]) Engelhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 243—245 [1849]. — Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 318 [1873]. — Bischoff u. Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 263 [1893]; **27**, 2950 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **279**, 72 [1894].
[10]) Jungfleisch u. Godchot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 111 [1905].
[11]) Jungfleisch u. Godchot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 502 [1905].
[12]) Brüning, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 197 [1857].
[13]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 259 [1865].
[14]) Würtz u. Friedel, Annales de Chim. et de Phys. [3] **63**, 108 [1861].
[15]) Würtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **59**, 174 [1860]. — Engel, Bulletin de la Soc. chim. **42**, 265 [1884]. — Blacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2353 [1895]. — Colson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 55 [1897].
[16]) Simpson u. Gautier, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 660.
[17]) Purdie u. Irvine, Journ. Chem. Soc. **75**, 486 [1889].
[18]) Tanatar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **273**, 42 [1893].
[19]) Purdie u. Irvine, Journ. Chem. Soc. **73**, 863 [1888].

Acetylmilchsäure $CH_3 \cdot CH(O \cdot OCCH_3) \cdot CO_2H$. Kommt im Fleischextrakt vor[1]). Aus der Säure und Acetylchlorid[2]). Schmelzp. 57—60°. Siedep. 127° bei 11 mm. Chlorid $CH_3CH(O \cdot OC \cdot CH_3)COCl$, Siedep. 56° bei 11 mm.

Nitromilchsäure $CH_3 \cdot CH \cdot (ONO_2)CO_2H$. Aus Milchsäure durch Auflösen in konz. $HNO_3 + H_2SO_4$ und Fällen mit H_2O[3]). Öl vom spez. Gewicht 1,35 bei 13°. Zersetzlich. In Äther löslich.

β-Chlormilchsäure $CH_2Cl \cdot CH(OH)CO_2H$[4]). Prismen (aus Äther) vom Schmelzp. 78°. Löslich in H_2O, Alkohol.

β-Dichlormilchsäure $CHCl_2 \cdot CH(OH)CO_2H$[5]). Tafeln vom Schmelzp. 76—77°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther.

β-Trichlormilchsäure $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$[6]). Prismen vom Schmelzp. 105—110°; 115—118°; 124°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. — Chloralid $CCl_3 \cdot CH \begin{matrix} O \\ CO_2 \end{matrix} HC \cdot Cl_3C$. Schmelzp. 114°[7]).

β-Brommilchsäure $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$[8]). Prismen (aus Äther) vom Schmelzp. 89—90°. Löslich in Wasser.

β-Dibrommilchsäure 1. α, β-Säure $CH_2Br \cdot CBr(OH) \cdot CO_2H$[9]). Schmelzp. 98°; 2. β, β-Säure $CHBr_2 \cdot CH(OH)CO_2H$[10]).

β-Tribrommilchsäure $CBr_3CH(OH)CO_2H$[11]). Schmelzp. 141—143°. Löslich in H_2O.

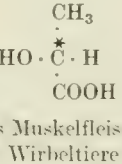
β-Jodmilchsäure $CH_2J \cdot CH(OH)CO_2H$[12]). Schmelzp. 100°; 84—85°.

Fleischmilchsäure, d-Äthylidenmilchsäure, Paramilchsäure.

Mol.-Gewicht 90,06.

Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$C_3H_6O_3$.



Vorkommen: In der Flüssigkeit des Muskelfleisches[13]); in den Muskeln von Reptilien[14]); in den Muskeln wirbelloser und niedrer Wirbeltiere[15]), Amphibien[16]), Invertebraten[17]). Im Blute der Menschen und Tiere normal[18]); im Hühnerblute[19]) (0,0245—0,0284%); in der Schweinegalle[20]); in der Rindermilz und den Lymphdrüsen[21]); im Glaskörper der Ochsen-

---

[1]) Siegfried, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2712 [1889].
[2]) Anschütz u. Bertram, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3971 [1904].
[3]) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 532 [1870].
[4]) Frank, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 344 [1881]. — Melikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 157 [1881]. — Richter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 193 [1879].
[5]) Grimaux u. Adam, Bulletin de la Soc. chim. **34**, 29 [1880].
[6]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1997 [1884].
[7]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 1 [1878].
[8]) Melikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 223 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 958 [1880].
[9]) Linnemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1101 [1875].
[10]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1501 [1874].
[11]) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 50 [1878].
[12]) Glinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1257 [1873].
[13]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **62**, 326 [1847]. — Heffter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 225 [1893].
[14]) Lyman, Journ. of biol. Chemistry **5**, 125 [1908].
[15]) Gautrelet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 417 [1903].
[16]) Fletcher u. Hopkins, Journ. of Physiol. **35**, 247 [1907].
[17]) Griffiths, Chem. News **91**, 146 [1905].
[18]) Gaglio, Du Bois-Reymonds Archiv d. Physiol. **1886**, 400.
[19]) Berlinerblau, Malys Jahresber. d. Tierchemie **17**, 145 [1888].
[20]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 354 [1862].
[21]) Hirschler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 41 [1887].

augen[1]); in der Perikardialflüssigkeit der Ochsen[2]); im Ochsenhirn[3]); in der Thymusdrüse[4]); in der Leber, Niere, im Darm und Blut von Säugetieren[5]) (Lebergehalt 0,113% der festen Lebersubstanz, Blutgehalt 0,042%); in der menschlichen Placenta[6]); in der Cerebrospinalflüssigkeit von Kindern[7]). — Im normalen Hundeharn[8]). Im menschlichen Harn bei Muskelruhe tritt keine oder wenig Milchsäure auf[9]), in größerer Menge aber nach Muskelarbeit[10]). Nach Muskelanstrengung ferner im Blute von Hunden und Kaninchen[11]). Im Harn von Frauen vor und nach der Geburt[12])[13]). Über Vorkommen der d-Milchsäure bei pathologischen Zuständen, post mortem und in autolysierten Organen siehe „Physiologische Eigenschaften". Sie findet sich ferner noch im wasserlöslichen, nichtbasischen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Anteil von Krabbenextrakt[14]). Im Safte von Sacculina[15]). In saurer Milch[16]).

Bildung: Bildung der d-Milchsäure im tierischen Organismus und bei der Autolyse von Organen siehe „Physiologische Eigenschaften". Bei der Gärung von Traubenzucker durch Micrococcus acidi paralactici[17]), ebenso aus Milchzucker[18]); bei der Gärung von Dextrin oder Rohrzucker[19]); bei der des Inosits mit faulem Käse[20]); aus Lävulose bei Ammonsalzgegenwart durch den Kohlbacillus[21]) oder bei der Buttersäuregärung von Kohlehydraten neben Buttersäure, CO_2 und H_2[22]); aus Kohlehydraten durch Muskelarbeit[23]); bei längerem Stehen von i-milchsaurem Calcium oder Ammonium mit Penicillium glaucum (und Nährsalzen)[24]); aus dem Zinkammoniumdoppelsalz der i-Milchsäure durch Spaltung[25]); aus Amidopropionsäureamid $CH_3(CH.NH_2)CO \cdot NH_2$ durch salpetrige Säure[26]); aus Phosphorfleischsäure durch Mineralsäuren[27]).

Darstellung aus Fleischextrakt: Die schwefelsauren Mutterlaugen der Kreatinindarstellung werden ausgeäthert, das Bleisalz der Säure dargestellt, mit H_2S zerlegt, mit Zinkoxyd neutralisiert und die eingeengte Lösung mit Alkohol gefällt. Oder die wässerige Fleischextraktlösung wird mit Alkohol gefällt, das eingeengte Filtrat abermals mit Alkohol gefällt, nach abermaligem Einengen mit H_2SO_4 angesäuert und mit Äther extrahiert[28]). Isolierung

[1]) Pautz, Zeitschr. f. Biol. **31**, 212 [1894].
[2]) Külz, Zeitschr. f. Biol. **32**, 252 [1895].
[3]) Moriya, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 397 [1905].
[4]) v. Gorup-Besanez, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 34 [1856].
[5]) Morishima, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 217 [1900].
[6]) Guzzoni degli Ancaracci, Rendiconti della Soc. Tosc. di Ostetricia e Ginecologia **1903**.
[7]) Lehndorff u. Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **4**, 330 [1907].
[8]) Irisawa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 340 [1893].
[9]) Heuß, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 147 [1890]. — Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 541 [1882]. — Jerusalem, Biochem. Zeitschr. **12**, 361 [1908].
[10]) Colasanti u. Moscatelli, Gazzetta chimica ital. **17**, 548 [1887].
[11]) Spiro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 11 [1877].
[12]) Underhill, Journ. of biol. Chemistry **2**, 485 [1906].
[13]) Vicarelli, Arch. di Chim. e Farmacol. **1894**, Fasc. 3, März.
[14]) Ackermann u. Kutscher, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 613 [1907].
[15]) Bruntz-Gautrelet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 249 [1902].
[16]) Günther u. Thierfelder, Hyg. Rundschau **10**, 769 [1900]. — Thiele, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 394 [1904]. — Beijerinck, Koninkl. Acad. v. Wetenschappen, Natuurk. Afk. **15**, 883 [1907].
[17]) Nencki u. Sieber, Monatshefte f. Chemie **10**, 535 [1889]. — Nencki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **11**, 225 [1892]. — Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **8**, 779 [1894].
[18]) Hashimoto, Hyg. Rundschau **11**, 821 [1901].
[19]) Nencki u. Sieber, Monatshefte f. Chemie **10**, 535 [1889]. — Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **8**, 779 [1894]. — Maly, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1567 [1874].
[20]) Hilger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 335 [1871]. — Dagegen: Vohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 984 [1876].
[21]) Péré, Annales de l'Inst. Pasteur **7**, 737 [1893].
[22]) Schattenfroh u. Grassberger, Archiv f. Hyg. **37**, 54 [1900].
[23]) Müller, Centralbl. f. Physiol. **21**, 831 [1908].
[24]) Lewkowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2720 [1883]. — Mac Kenzie u. Harden, Proc. Chem. Soc. **19**, 48 [1903].
[25]) Purdie, Journ. Chem. Soc. **63**, 1144 [1893].
[26]) Baumstark, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 342 [1874].
[27]) Siegfried, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 517 [1895].
[28]) Klimenko, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **12**, 17 [1880]. — Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 302 [1873].

der d-Milchsäure aus dem sauren Harn durch Extraktion mit Äther[1]). Darstellung der Säure aus dem Chininsalz über das Zinksalz[2]).

Nachweis: In tierischen Organen und Geweben durch Befreiung von Eiweiß und Fett und Darstellung des Zinksalzes $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn + 2\,H_2O$ (das Salz der i-Säure enthält $3\,H_2O$)[3]). Im übrigen gleicht der Nachweis der d-Säure dem der i-Säure (s. diese).

Bestimmung: In Abwesenheit anderer nichtflüchtiger Säuren beruht eine Bestimmung auf Extraktion der tierischen Organe mit Äther und Darstellung und Analyse des Zinksalzes[3])[4]); bei Anwesenheit anderer nichtflüchtiger Säuren auf Löslichkeit des Bariumlactates in 70—80proz. Alkohol[5]). Bestimmung der Säure durch Oxydation mittels Permanganat zu Aldehyd, Bindung desselben an Bisulfit und Titration des überschüssigen $^1/_{10}$n-$KHSO_3$ mit $^1/_{10}$n-Jodlösung; 1 ccm $^1/_{10}$n-Milchsäure = 1 ccm $^1/_{10}$n-Aldehyd = 2 ccm $^1/_{10}$n-$KHSO_3$ = 2 ccm $^1/_{10}$n-Jodlösung[6]). Bestimmung durch Überführung in Jodoform mittels Destillation mit Jod und Alkali und gewichts- oder maßanalytische Bestimmung desselben[7]). Bestimmung von bei der Autolyse der Leber gebildeter Milchsäure[8]).

Physiologische Eigenschaften: d-Milchsäure findet sich im normalen (siehe „Vorkommen"), besonders aber in pathologischen Harnen; so bei akuter, gelber Leberatrophie und Phosphorvergiftung[9]), bei Trichinose[10]), bei Epilepsie[11]), bei Eklampsie[12]), bei chronischer Tuberkulose, bei Graviditätsnephritis[13]), bei Hyperemesis gravidarum[14]), bei Carcinom und Fieber[11]), wahrscheinlich nicht bei Osteomalacie[15]), im Diabetikerharn[16]) (nach Einnahme von i-Säure); im Harn entleberter Vögel[17]) und entleberter Frösche[18]); im Harn von Tieren bei Sauerstoffmangel[19]), so nach Vergiftung mit Morphin, Cocain, Veratrin, Amylnitrit, Curare, Strychnin, Arsenik, Kohlenoxyd im Harn, in der Leber und im Blute[20]); im Blute bei Leukämie[21]), bei Eklampsie[22]), hier wahrscheinlich ein Produkt der Muskelkrämpfe[23]). Eine Vermehrung der

---

[1]) Werther, Archiv f. d. ges. Physiol. **46**, 68 [1889]. — Schwarz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 368 [1884]. — Salkowski, Die Lehre vom Harn. 1882. S. 126.

[2]) Jungfleisch u. Godchot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 719 [1905].

[3]) Zweifel, Archiv f. Gynäkol. **76**, 543 [1905]. — v. Ritter, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 311 [1896]; Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 29 [1910].

[4]) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 495 [1904].

[5]) Möslinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 1120 [1904].

[6]) v. Fürth u. Charnass, Biochem. Zeitschr. **26**, 199 [1910]. — Ripper, Monatshefte f. Chemie **21**, 1079 [1900]. — Vgl. auch Jerusalem, Biochem. Zeitschr. **12**, 361 [1908]. — Dagegen v. Fürth, Biochem. Zeitschr. **24**, 266 [1910].

[7]) Vournasos, Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 172 [1902].

[8]) Mochizuki u. Arima, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 108 [1906].

[9]) Schultzen u. Rieß, Chem. Centralbl. **1869**, 681. — Mandel, Amer. Journ. of Physiol. **13** [1905]. — Röhmann, Berl. klin. Wochenschr. **1888**, Nr. 43. — Rosenheim, Zeitschr. f. klin. Medizin **15**, 441 [1888].

[10]) Simon u. Wibel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 139 [1871].

[11]) Inouye u. Saiki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 205 [1902]. — Fulci, Archivio di Farmacol. sperim. **10**, 131, 145, 193 [1910].

[12]) Zweifel u. Lockemann, Münch. med. Wochenschr. **53**, 299 [1906]. — ten Doesschate, Diss. Utrecht 1908. — Füth u. Lockemann, Centralbl. f. Gynäkol. **1906**, 41.

[13]) Zweifel, Archiv f. Gynäkol. **76**, 537 [1905].

[14]) Underhill, Journ. of biol. Chemistry **2**, 485 [1906].

[15]) Hofmann, Centralbl. f. inn. Medizin **18**, Nr. 14, 329 [1897]. — Frey, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1863**, 28. — Heuß, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 147 [1889]. — Dagegen Mörs u. Muck, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **5**, 485 [1869]. — Kier, Virchows Jahresber. **1883**, II, 606.

[16]) Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 442 [1883].

[17]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **21**, 41 [1886]; **31**, 214 [1893].

[18]) Nebelthau, Zeitschr. f. Biol. **25**, 123 [1889]. — Werther, Archiv f. d. ges. Physiol. **46**, 63 [1889]. — Marcuse, Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 425 [1886].

[19]) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 335, 546 [1891]; **16**, 453 [1892]; **19**, 422 [1894]. — Zuntz, Archiv f. Physiol. **1905**, Juli. — Zillessen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 387 [1891]. — Hoppe-Seyler, Festschrift für Virchow 1891; Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 476 [1894]. — Morishima, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 217 [1900]. — Saito u. Katsuyama, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 214 [1901]. — v. Terray, Archiv f. d. ges. Physiol. **65**, 393 [1896].

[20]) H. Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 304 [1883].

[21]) Salomon, Malys Jahresber. d. Tierchemie **7**, 355 [1878].

[22]) ten Doesschate, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 153 [1907].

[23]) Donath, Berl. klin. Wochenschr. **44**, 241 [1907].

Säure tritt ein in der Urämie[1]); das Blut mit CO vergifteter Hühner ist um das Fünffache des normalen Gehalts an Milchsäure vermehrt[2]). Durch Eiweißzufuhr oder Muskelanstrengung findet gleichfalls eine Vermehrung der Säure statt[3]); für ruhende Muskel wurde gefunden 0,038—0,141% für ermüdete 0,095—0,208% Säure (Frosch); in tetanisierten Tieren vermehrt sie sich nach längerer Stauung. Nach Astaschewsky ist der paralysierte Muskel reicher an Milchsäure als der tetanisierte[4]); eine Zunahme der Säure wurde im Warmblüterversuche beim Tetanus bei erhaltener Zirkulation zwar auch von anderen Autoren (Warren, Monari) vermißt, doch sprechen die meisten Versuche für die Milchsäurebildung bei Muskeltätigkeit. Die Muttersubstanz der d-Milchsäure im Muskel sind wahrscheinlich Kohlehydrate[5]). Im Froschmuskel bildet sich die Säure in sauerstofffreier Atmosphäre, um bei Sauerstoffzufuhr zu verschwinden[6]). Im Blute bildet sich die Säure wahrscheinlich nicht aus Kohlehydraten, sondern aus zerfallendem Protoplasma[7]). Ihr Auftreten im Harn entleberter Vögel beruht direkt auf Fehlen der Leberfunktion[8]). Die Milchsäurebildung ist auf eine Störung in der Harnsäurebildung zurückzuführen[9]). Bildung der Säure bei Magenkrebs[10]). Beim normalen Tier bildet sich die Milchsäure aus Isobuttersäure[11]). Nach Injektion von i-Milchsäure tritt d-Säure neben der i-Säure im Harn CO-vergifteter Kaninchen auf[12]).

Post mortem tritt die Säure in der Leber[13]), im Muskel[14]) und im Blute[15]) auf. Die Bildung der Säure im Säugetiermuskel beginnt sofort nach Aufhören der Zirkulation, nicht erst beim Eintritt der Totenstarre[16]); diese Bildung wird jedoch bestritten (Heffter). Ob die postmortale Milchsäure aus Glykogen entsteht, ist zweifelhaft[17]); zwar findet beim Durchbluten glykogenhaltiger Leber mit zuckerarmem Blute Milchsäurebildung statt[18]), doch kann sie auch aus Eiweißstoffen[7]), so aus Phosphorfleischsäure[19]), entstehen.

Die d-Milchsäure bildet sich ferner in autolysierten Organen, so bei der Autolyse der Leber[20]), tierischer Muskeln[21]), der Thymusdrüse[22]), der Stierhoden[23]), der Rindermilz[24]); bei kurzer Autolyse von Kaninchenmuskeln mit 10 proz. Chloroformwasser, bei längerer Autolyse findet Abnahme statt[25]), in isolierten Katzenherzen nach Durchströmung mit zuckerhaltiger Ringerscher Flüssigkeit bildet sich Milchsäure[26]) und beim Durchbluten glykogenhaltiger Leber[18]); doch konnten Asher und Jackson keine Steigerung der Säurebildung

[1]) Gottheiner, Zeitschr. f. klin. Medizin **33**, 315 [1897].

[2]) Saito u. Katsuyama, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 214 [1901].

[3]) Irisawa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 340 [1893]. — Colasanti u. Moscatelli, Gazzetta chimica ital. **17**, 548 [1887]. — Spiro, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 11 [1877]. — Jerusalem, Biochem. Zeitschr. **12**, 361 [1908].

[4]) Astaschewsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 397 [1880].

[5]) Müller, Centralbl. f. Physiol. **21**, 831 [1908]. — Strasburger, Archiv f. klin. Medizin **67**, 238, 531 [1900].

[6]) Fletcher u. Hopkins, Journ. of Physiol. **35**, 247 [1907].

[7]) Asher u. Jackson, Zeitschr. f. Biol. **41**, 393 [1901].

[8]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 214 [1893].

[9]) Sick, Archiv f. klin. Medizin **86**, 371 [1906].

[10]) Kowalewski u. Salaskin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 210 [1901].

[11]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1796 [1910].

[12]) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 365 [1895].

[13]) Ekunina, Journ. f. prakt. Chemie **21**, 479 [1880].

[14]) Heffter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 225 [1893]; **38**, 447 [1897]. — v. Fürth, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 543 [1903].

[15]) Irisawa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 340 [1893].

[16]) Osborne, Journ. of Physiol. **26**, 49 [1901]. — Fletcher u. Hopkins, Journ. of Physiol. **35**, 247 [1907].

[17]) Böhm, Archiv f. d. ges. Physiol. **23**, 44 [1880].

[18]) v. Noorden u. Embden, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten [N. F.] **1**, 2 [1906].

[19]) Siegfried, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 517 [1895].

[20]) Magnus-Levy, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 261 [1902]. — Saiki, Journ. of biol. Chemistry **7**, 17 [1909].

[21]) Inouye u. Kondo, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 481 [1908]. — Türkel, Biochem. Zeitschr. **20**, 431 [1909].

[22]) Saito u. Yoshikawa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 107 [1909].

[23]) Mochizucki u. Arima, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 108 [1906].

[24]) Kikkoyi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 415 [1907].

[25]) Frew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 15 [1909].

[26]) Müller, Festschrift für Rosenthal 1906.

bei der künstlichen Durchblutung der hinteren Extremitäten des Hundes mit Zucker beobachten. Die Bildung bei der Autolyse tierischer Organe beruht auf einem rein chemischen resp. fermentativen Prozeß[1]), neben der Bildung geht bei der Leberautolyse zugleich eine Zerstörung der Säure einher; auch glykogen- und zuckerfreie Leber kann fast wie normale Milchsäure bilden; Inositzusatz bewirkt keine Steigerung, wohl aber Dextrose oder Alanin[2]). Einwirkung der Kohlensäure auf die Milchsäurebildung bei der Autolyse tierischer Organe[3]). — Bildung der d-Milchsäure bei Gärungen vgl. „Bildung". Bei der Milchsäuregerinnung entsteht d + l-Säure, Bac. acidi lactici bildet d-Säure, Bac. acidi laevolactici l-Säure[4]) (vgl. „Milchsäuregärung"). Bei der Fäulnis mit Fibrin verhält sich d-milchsaures Calcium wie i-milchsaures, es bilden sich: Buttersäure, Essigsäure, CO_2 und H[5]). Oxydation durch Schimmelpilze[6]).

Milchsäure wird vom tierischen Organismus verbrannt[7]). Kaninchen scheiden unter CO-Einfluß subcutan injizierte Lactate nahezu unverändert aus, während sie sie bei normaler Sauerstoffversorgung vollkommen verbrennen[8]). Herabgesetztes Verbrennungsvermögen besitzt der Diabetiker[9]). Vom diabetischen Hunde wird d-Milchsäure vollkommen in Dextrose umgewandelt[10]). Aus Blut und Urin phosphorvergifteter Tiere mit Phloridzinglucosurie verschwindet die Säure[11]). Bei der Durchströmung der Vogelleber mit Milchsäure findet Harnsäurebildung statt[12]). Bildung von Alanin aus Milchsäure bei der Leberdurchblutung[13]). d-Milchsäure bewirkt bei Herbivoren Herabsetzung der Blutalkalescenz; beim Huhn (per os) ruft sie Harnsäurevermehrung hervor[14]). Auf das überlebende, isolierte Kaninchenherz übt sie bei niedriger Konzentration eine muskellähmende Säurewirkung aus und in 0,25—0,5% Lösungen eine stimulative Wirkung auf die motorischen Ganglien des Herzens[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farb- und geruchlose, sirupöse Flüssigkeit, die schwer krystallisiert; hygroskopische Krystalle vom Schmelzp. 25—26°. $[\alpha]_D^{15} = +2{,}61$ (für H_2O, c = 1,527%), +2,24 (für H_2O, c = 1,24%). Photochemische Zersetzung in Acetaldehyd und CO_2[16]). Verhält sich gegen Reagenzien wie i-Milchsäure. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig (auch aus dem Zn-Salz). Zerfällt durch Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 in Ameisensäure und Aldehyd; Chromsäure oxydiert zu Essigsäure und CO_2, nicht zu Malonsäure. Geht beim Trocknen in ein linksdrehendes Anhydrid über und kann durch Erhitzen in i-Milchsäure übergeführt werden[17]).

Salze:[18]) Die Salze der d-Milchsäure sind in H_2O löslicher als die der i-Säure; sie sind linksdrehend, die spezifische Drehung steigt mit abnehmender Konzentration (nur beim Ag-Salz nicht). — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Mg + 3^1/_2\ H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Ca - 4$ (oder $4^1/_2$) H_2O, löslich in H_2O oder Alkohol. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Sr + 4\ H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn + 2\ H_2O$, löslich in H_2O (1 : 17,5 bei 15°), $[\alpha]_D^{20} = -6{,}06°$ (in 9,08proz. Lösung) (das Salz der i-Säure = $+3\ H_2O$). — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn + CH_3CH(OH)CO_2NH_4 + 2\ H_2O$. — $CH_3CH(OH)CO_2Ag + {}^1/_2\ H_2O$.

---

[1]) Inouye u. Kondo, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 481 [1908]. — Türkel, Biochem. Zeitschr. **20**, 431 [1909].

[2]) Türkel, Biochem. Zeitschr. **20**, 431 [1909]. — Embden u. Kraus, Verhandl. d. Kongr. f. inn. Medizin **26**, 350 [1909].

[3]) Bellazzi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 388 [1908].

[4]) Utz, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **11**, 600, 733 [1904]. — Thiele, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 394 [1904].

[5]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 1 [1878].

[6]) Herzog u. Meier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 57 [1909].

[7]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 161 [1872]. — v. Mering u. Zuntz, Archiv f. d. ges. Physiol. **32**, 337 [1883]. — Haubner, Jahresber. d. Ges. f. Naturk. u. Heilk. **8**, IV [1876].

[8]) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 455 [1894].

[9]) Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 419, 422 [1883].

[10]) Mandel u. Lusk, Centralbl. f. Physiol. **19**, 1022 [1905].

[11]) Mandel u. Lusk, Amer. Journ. of Physiol. **16**, 129 [1906].

[12]) Kowalewski u. Salaskin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 210 [1901].

[13]) Embden u. Schmitz, Biochem. Zeitschr. **29**, 423 [1910].

[14]) Wiener, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902].

[15]) Backman, Skand. Archiv f. Physiol. **20**, 162 [1908].

[16]) Ganassini, Centralbl. f. Biochemie u. Biophysik **11**, 378 [1911].

[17]) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 313 [1858].

[18]) Engelhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 359 [1848]. — Purdie u. Walker, Journ. Chem. Soc. **67**, 630 [1895]; Chem. News **71**, 278 [1895]. — Hoppe-Seyler u. Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 365 [1895]. — Schwiening, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **136**, 444 [1894].

Methylester $CH_3CH(OH)CO_2CH_3$. Aus dem Zinkammoniumsalz, Methylalkohol und H_2SO_4[1]). Siedep. 58° bei 19 mm. $[\alpha]_D^{20} = -8{,}25°$.

Äthylester $CH_3CH(OH)CO_2C_2H_5$[1])[2]). Siedep. 69—70° bei 36 mm. Spez. Gewicht 1,0415 bei 14°.

Propylester $CH_3CH(OH)CO_2C_3H_7$[3]). Siedep. 122—123° bei 150 mm.

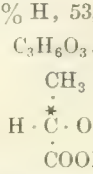
Dilactid $C_6H_8O_4$. Durch Destillation der Säure bei 150—155° bei 25 mm[4]). Schmelzp. 95°. Siedep. 150° bei 25 mm. $[\alpha]_D^{15} = -298$ (für Benzol, c = 1,1665). Löslich in abs. Alkohol, Äther, Chloroform.

l-Äthylidenmilchsäure.

Mol.-Gewicht 90,06.

Zusammensetzung: 39,97% C, 6,73% H, 53,30% O.

$C_3H_6O_3$.



Bildung: Bei der Gärung alkalischer Lösungen von Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker oder von Glycerin durch den Bac. acidi laevolactici Sch. bei 36°[5]), auch durch den Typhusbacillus[6]); bei der Gärung von Rohrzucker durch einen Pilz aus Brunnenwasser[5]); bei der Gärung von Dextrose durch ein Ferment aus reifen Birnen[7]); aus Zucker durch Vibrionen, namentlich von Cholerakranken[8])[9]); bei der Gärung von Mannit, Dulcit durch Bact. coli unter Peptonzusatz[10]); bei der des Calciumsalzes der i-Milchsäure[11]): Bildung in saurer Milch bei 37°[12]); durch Reduktion und Verseifung des Brenztraubensäure-l-menthylesters[13]).

Darstellung: Aus dem reinen Chininsalz über das Zinksalz bei 0°[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hygroskopische Blättchen vom Schmelzp. 26—27°. $[\alpha]_D^{15} = -2{,}25$ (in 1,24 proz. H_2O-Lösung). Photochemische Zersetzung in Brenztraubensäure und CO_2[15]). Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. Vereinigt sich mit d-Milchsäure zu i-Milchsäure; l-Milchsäure geht leichter als d-Säure in die (d – l)-Säure über[16]). Die wässerigen Lösungen der Salze sind rechtsdrehend.

Salze: $CH_3CH(OH) \cdot CO_2Li + {}^1/_2\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Ca + 4{}^1/_2\,H_2O$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn - 2\,H_2O$; $[\alpha]_D^{20} = -8{,}6°$. — $[CH_3CH(OH)CO_2]_2Zn \cdot CH_3CH(OH)CO_2NH_4 + 2\,H_2O$; $[\alpha]_D^{14} = -5{,}84$ (c = 8,002). – $CH_3CH(OH)CO_2Ag + {}^1/_2\,H_2O$, löslich in H_2O.

Methylester $CH_3CH(OH)CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl[17]). Siedep. 64—67° bei 22—25 mm (?). $[\alpha]_D = +14{,}52°$[18]).

Dilactid. Durch Erhitzen der l-Milchsäure im Vakuum auf 70° und darauffolgender Destillation bei 150—155°[19]). Schmelzp. 95°. Siedep. 150° bei 25 mm. $[\alpha]_D^{16} = +281{,}6$ (für Benzol, c = 0,8158).

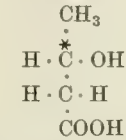
[1]) Purdie u. Irvine, Journ. Chem. Soc. **75**, 484 [1899].
[2]) Purdie u. Williamson, Journ. Chem. Soc. **69**, 827 [1896].
[3]) Walker, Journ. Chem. Soc. **67**, 916 [1895].
[4]) Jungfleisch u. Godchot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 111 [1905].
[5]) Schardinger, Monatshefte f. Chemie **11**, 545 [1890]. — Kozai, Zeitschr. f. Hyg. **38**, 386 [1901].
[6]) Blachstein, Malys Jahresber. d. Tierchemie **22**, 600 [1893].
[7]) Tate, Journ. Amer. Chem. Soc. **63**, 1263 [1893].
[8]) Kuprianow, Malys Jahresber. d. Tierchemie **24**, 737 [1895].
[9]) Gosio, Archiv f. Hyg. **21**, 114 [1894].
[10]) Péré, Annales de l'Inst. Pasteur **12**, 63 [1898].
[11]) Frankland u. Macgregor, Journ. Chem. Soc. **63**, 1032 [1893].
[12]) Thiele, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 394 [1904]. — Beijerinck, Koninkl. Acad. v. Wetenschappen. Natuurk. Afk. **15**, 883 [1907]. — Kozai, Zeitschr. f. Hyg. **38**, 386 [1901]. — Heinemann, Journ. of biol. Chemistry **2**, 603 [1907].
[13]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. **87**, 1373 [1905].
[14]) Jungfleisch u. Godchot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 515 [1906].
[15]) Ganassini, Centralbl. f. Biochemie u. Biophysik **11**, 378 [1911].
[16]) Jungfleisch, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 203 [1904].
[17]) Walker, Journ. Chem. Soc. **67**, 917 [1895].
[18]) Purdie u. Lander, Journ. Chem. Soc. **73**, 296 [1898].
[19]) Jungfleisch u. Godchot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 637 [1906].

β-Oxybuttersäure.

Mol.-Gewicht 104,08.

Zusammensetzung: 46,12% C, 7,76% H, 46,12% O.

$C_4H_8O_3$.



l-β-Oxybuttersäure

Vorkommen: In Harnen, im Blut und Organen von Diabetikern[1]); im Harn von Geisteskranken[2]) und bei sonstigen pathologischen Zuständen (Carcinom, Hysterie, Urämie, Scharlach, Übergang zur animalischen Kost)[3]).

Bildung: Aus Acetessigester $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$ durch Reduktion mittels Natriumamalgam in der Kälte[4]); aus Acetessigsäure durch Reduktion im tierischen Organismus (vgl. „Physiologische Eigenschaften"); aus Ammoniumbutyrat $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2CO_2NH_4$ durch Oxydation mittels H_2O_2 bei 37° [5]); aus r-β-Chlorbuttersäuremethylester C_5H_9OCl entsteht durch Verseifen mittels H_2O die l-β-Oxybuttersäure[6]); aus einer Mercuriverbindung der Crotonsäure $CH_3CH(OH)CH \cdot HgCO \cdot O$ [7]). Das Nitril entsteht aus $CH_3CH(OH)CH_2Cl$ und alkoholischer KCN bei 100° [8]).

Darstellung: Aus diabetischem Harn[9]); bei Gegenwart anderer organischer Säuren (Milchsäure)[10]). Reinigung über den Methylester[6]).

Nachweis: Überführung in γ-Crotonsäure (Schmelzp. 71—72°) (Külz). Überführung in Acetessigsäure[11]) oder Aceton[12]) durch Oxydation mittels H_2O_2.

Quantitative Bestimmung:[13]) Überführung in α-Crotonsäure[14]). Bestimmung durch Oxydation zu Aceton durch $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ [15]). Polarimetrische Methoden, anwendbar bei Anwesenheit größerer Mengen der Säure im Harn: 1. Verfahren nach Magnus-Levy[16]), nach Embden und Schmitz[17]), nach Black[18]), nach Geelmuyden[19]), nach Bergell[20]).

[1]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 35, 147 [1884]. — Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 389 [1901]. — Hugounenq, Bulletin de la Soc. chim. **47**, 545 [1887].

[2]) Külz, Zeitschr. f. Biol. **23**, 329 [1887].

[3]) Külz, Zeitschr. f. Biol. **20**, 165 [1884]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 290 [1884]. — Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 419 [1883]. — Wolpe, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **21**, 138 [1886]. — Klemperer, Berl. klin. Wochenschr. **1889**, 869. — Lorenz, Zeitschr. f. klin. Medizin **19**, 53, 59, 73 [1891]. — Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 149 [1899].

[4]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 205 [1869].

[5]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 77 [1908].

[6]) Fischer u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1226 [1909].

[7]) Biilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 568 [1910].

[8]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **153**, 237 [1870].

[9]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 390 [1901]. — Külz, Zeitschr. f. Biol. **23**, 329 [1887]. — Stadelmann, Zeitschr. f. Biol. **23**, 456 [1887]. — Boekelman u. Bouma, Malys Jahresber. d. Tierchemie **31**, 441 [1902].

[10]) Magnus-Levy, Ergebnisse d. inn. Medizin u. Kinderheilkde. **1**, 418 [1908].

[11]) Black, Journ. of biol. Chemistry **5**, 207 [1908]. — Embden u. Schmitz, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 927 [1910].

[12]) Hart, Amer. Journ. of the med. Sc. **137**, 839 [1909].

[13]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 924 [1910].

[14]) Darmstädter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 355 [1902/03]. — Dagegen: Embden u. Schmitz.

[15]) Shaffer, Journ. of biol. Chemistry **5**, 211 [1908]. — Embden u. Schmitz, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 936 [1910].

[16]) Magnus-Levy, Ergebnisse der inn. Medizin **1**, 416 [1908]. — Möller, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **4**, 161 [1903].

[17]) Embden u. Schmitz, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 930 [1910].

[18]) Black, Journ. of biol. Chemistry **5**, 207 [1908].

[19]) Geelmuyden, Upsala Läkaref Förh. [N. F.] **11**, Suppl. Hammarsten-Festschrift **10**, 1 [1906].

[20]) Bergell, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 310 [1901]. — Dagegen Darmstädter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 355 [1902/03]. — Magnus-Levy, Ergebnisse der inn. Medizin **1**, 416 [1908].

Physiologische Eigenschaften: (Vgl. hierzu: „Acetonkörper" unter „Aceton", physiologische Eigenschaften.) Die l-β-Oxybuttersäure wird in allen schweren Diabetesfällen im Harn ausgeschieden (20—30 g pro die; 0,5—1,0%)[1], und zwar in um so größerer Menge, je schwerer der Fall ist[2]); im Coma diabeticum steigt der Gehalt bis 160 g pro die (Magnus-Levy). Bei im Coma diab. Verstorbenen findet sich die Säure in den Organen, besonders in der Leber. Vom gesunden Organismus wird die Säure (20 g) vollkommen verbrannt[1] [2]). β-oxybuttersaures Natrium (intravenös injiziert oder per os) wird auch vom Diabetiker verbrannt[3]); nach Waldvogel findet beim Diabetiker vermehrte Acetonkörperausscheidung statt[4]). Bei Kohlehydratkarenz wird vom Gesunden wie vom schweren Diabetiker die Säure unvollkommener verbrannt als vom gesunden, vollernährten Menschen[5]). Kaninchen verbrennen 2—3 g pro Kilogramm, Hunde 3,3 g pro Kilogramm Körpergewicht[6]), im Harn erscheint Aceton. Aus β-Oxybuttersäure entstehen im Organismus durch Oxydation Acetessigsäure und Aceton, sobald der normale Abbau zu CO_2 — H_2O gestört wird, was schon bei Kohlehydratmangel eintritt. Nach Chloroformnarkose oder Phosphorvergiftung injizierte Oxybuttersäure geht ebenfalls im Hundeorganismus in Acetessigsäure über[7]). Als Muttersubstanzen der β-Oxybuttersäure sind nach Magnus-Levy[8]) nicht Kohlehydrate und Eiweißstoffe, sondern die Fette anzusehen, und zwar bildet sie sich beim Coma diabeticum wahrscheinlich aus den hohen Fettsäuren durch Spaltung der langen Kohlenstoffketten und Synthese aus den Bruchstücken. Nach Blum bildet sich beim Abbau von Fettsäuren, z. B. von Buttersäure, Capronsäure, Isovaleriansäure, intermediär Acetessigsäure, sekundär Oxybuttersäure (normalen Hund, Mensch); der beim normalen Tier nicht eintretende Abbau der Oxybuttersäure über Acetessigsäure ist wahrscheinlich eine Folge der Leberzellenerkrankung[9]). Ob Buttersäure direkt in β-Oxybuttersäure im Tierkörper übergeht, ist noch nicht entschieden[10]). Die unter pathologischen Bedingungen im Harn auftretende β-Oxybuttersäure entsteht vielleicht durch Reduktion von Acetessigsäure[11]). Bei Diabetikern tritt Vermehrung der Oxybuttersäure ein nach Zufuhr von Isovaleriansäure, Äthylmethylessigsäure, β-Methylvaleriansäure, nicht nach n-Valeriansäure, Isobuttersäure, Äthylmalonsäure, Methylbernsteinsäure; verzweigte Fettsäuren, welche eine gerade Reihe von Kohlenstoffatomen enthalten, gehen in die Oxybuttersäure über, nicht dagegen die mit drei oder fünf Kohlenstoffatomen in gerader Linie[12]); von Aminosäuren steigern die Ausscheidung d, l-Leucin, d-Leucin, d, l-Phenylalanin, weniger l-Leucin[12]) [13]) (Versuche am Diabetiker und bei Leberdurchblutung); die Ausscheidung sinkt beim Hungernden nach Eingabe (per os) von r-Alanin[14]). Bildung von l-β-Oxybuttersäure aus i-β-Oxybuttersäure im Tierkörper (Hund, Kaninchen) nach Eingabe per os, subcutan, intravenös, wahrscheinlich über Acetessigsäure[11]). Durch Reduktion wird die Säure aus Acetessigsäure im Tierkörper gebildet[15]) oder in überlebender Hundeleber[16]) mittels

[1]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 149 [1899]; Ergebnisse d. inn. Medizin u. Kinderheilkde. **1**, 367 [1908].

[2]) Jorns, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **6**, 175 [1905].

[3]) Sternberg, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **152**, 207 [1898]. — Zeehuisen, Geneeskundige Bladen **1899**, April, S. 107.

[4]) Waldvogel, Acetonkörper. Stuttgart 1903.

[5]) Schwarz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **76**, 233 [1903].

[6]) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 1 [1893]. — Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 185 [1898].

[7]) Blum, Verhandl. d. Deutschen Kongresses f. inn. Medizin **1910**, 575.

[8]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 389 [1901].

[9]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683, 1796 [1910].

[10]) Dakin, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 404 [1908]. — Knoop, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 411 [1908]. — Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 151 [1908].

[11]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 97 [1910].

[12]) Baer u. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 89 [1906]; **56**, 92 [1907].

[13]) Embden, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 348 [1908]. — Baer u. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **62**, 129 [1910].

[14]) Bonninger u. Mohr, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **3**, 675 [1906].

[15]) Dakin, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1451 [1910].

[16]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683 [1910]; Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **1910**, 575. — Maase, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **1910**, 579. — Wakeman u. Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 105 [1910].

der „Ketoreduktase“[1]). Ort der Oxybuttersäurebildung ist wahrscheinlich die Leber (Magnus-Levy). β-oxybuttersaures Ammonium wird durch ein Leberenzym, die β-Oxybutyrase, zu Acetessigsäure oxydiert[2]). Bei der Gärung von oxybuttersaurem Calcium mit fauligem Pepton entstehen Kohlensäure, Wasserstoff und Essigsäure[3]). Das Ammoniumsalz als Nährstoff für Aspergillus niger[4]). Die l-β-Oxybuttersäure ist, ebenso wie die d-Säure (per os oder subcutan injiziert), ungiftig[3]) [5]); größere Dosen subcutan schädigen die Niere[6]). Beim Huhn (per os) wirkt die Säure harnsäurevermehrend[7]). Toxische Wirkung der Säure auf Muskel- und Nervenpräparate des Frosches[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr hygroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt 49—50° (bei 47,5—48° Sinterung). $[\alpha]_D^{17-22^0} = -24{,}12°$ (c = 12%); Natriumsalz $\alpha]_D^{17-22^0} = -14{,}35$ (c = 12%). Elektrisches Leitungsvermögen[9]). Spaltung der i-β-Oxybuttersäure in die optisch aktiven Komponenten durch systematische Krystallisation des Chininsalzes[10]). Die β-Oxybuttersäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei der Destillation in Wasser und α-Crotonsäure $CH_3CH : CH \cdot CO_2H$. Bichromat und Schwefelsäure oxydiert zu Aceton, H_2O_2 zu Acetessigsäure, Aceton, Acetaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, CO_2[11]). Beim Kochen mit NaOH entsteht feste Crotonsäure.

Salze:[12]) $CH_3CH(OH)CH_2CO_2Na$, zerfließliche Krystalle aus abs. Alkohol. Das K-Salz bildet Nadeln. Das NH_4-Salz dreht links. Mg- und Ba-Salz sind amorph. — $[CH_3CH(OH)CH_2CO_2]_2Ca$. — $[CH_3CH(OH)CH_2CO_2]_2Zn$, zerfließliche Nadeln. — $[CH_3CH(OH)CH_2CO_2]_2Cu$, zerfließliche Flocken. — $CH_3CH(OH)CH_2CO_2Ag$, Nadeln, Schmelzp. 100° (schnell erhitzt).

l-β-Oxybuttersäuremethylester $C_5H_{10}O_3$. Aus dem Diabetikerharn durch wiederholte Veresterung der Rohsäure mit Methylalkohol und HCl[13]). Siedep. 67—68,5° bei 13 mm. $[\alpha]_D^{17^0} = -21{,}09°$. Spez. Gewicht 1,058 bei 20°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Methyläthersäure $CH_3CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Existiert als Methylester. Siedep. 146—148°[14]).

Äthyläthersäure $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2 \cdot COOH$. Aus seinem Nitril durch rauchende HCl. Siedep. 213—220°[14]).

Chloroxybuttersäuren. 1. α-Säure $CH_3CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$, zerfließliche Nadeln vom Schmelzp. 62—63°. Aus Crotonsäure durch HClO[15]). 2. Isomere Säure aus Isocrotonsäure durch HClO[16]). Prismen vom Schmelzp. 80,5°. 3. γ-Trichlor-β-oxybuttersäure $CCl_3CH(OH)CH_2CO_2H$, aus Malonsäure und Chloral in Eisessig durch Erhitzen[17]). Tafeln aus H_2O vom Schmelzp. 118,5°.

Bromoxybuttersäuren. α-Säure $CH_3CH(OH)CHBr \cdot COOH$. Prismen vom Schmelzp. 90°[18]).

---

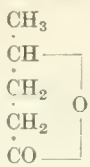
[1]) Friedmann u. Maase, Biochem. Zeitschr. **27**, 474 [1910].
[2]) Wakeman u. Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 373 [1909].
[3]) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 1 [1893].
[4]) Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 538 [1902].
[5]) Sternberg, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **4**, 273 [1903]; Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **152**, 207 [1898]; Zeitschr. f. klin. Medizin **38**, 65 [1899]. — Waldvogel, Centralbl. f. inn. Medizin **19**, 845 [1898]. — Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683 [1910].
[6]) Waldvogel, Acetonkörper. Stuttgart 1903.
[7]) Wiéner, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902].
[8]) Karczag, Zeitschr. f. Biol. **53**, 93 [1909].
[9]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 331 [1885].
[10]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. **81**, 1402 [1902].
[11]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 91 [1908].
[12]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 210 [1869]. — Külz, Zeitschr. f. Biol. **23**, 329 [1887].
[13]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 389 [1900]. — Fischer u. Scheibler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1219 [1909].
[14]) Purdie u. Marshall, Journ. Chem. Soc. **59**, 476 [1891].
[15]) Melikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 198 [1886].
[16]) Melikow u. Petrenko, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 361 [1891].
[17]) Garzarolli, Monatshefte f. Chemie **12**, 557 [1891].
[18]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 389 [1882]. — Melikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 207 [1886].

γ-Oxyvaleriansäureanhydrid, γ-Valerolacton.

Mol.-Gewicht 100,08.

Zusammensetzung: 59,95% C, 8,07% H, 31,98% O.

$C_5H_8O_2$.



Vorkommen: Im rohen Holzessig[1]).

Bildung: Aus γ-Bromvaleriansäure $CH_3CHBr(CH_2)_2CO_2H$ durch Kochen mit H_2O [2]); durch Reduktion der Lävulinsäure $CH_3COCH_2 \cdot CH_2COOH$ mittels Natriumamalgam[3]) oder mittels feinverteiltem Nickel bei 250° [4]); beim Erhitzen von Oxypropylmalonsäure $(HO)H_6C_3 \cdot CH(COOH)_2$ oder deren Anhydrid auf 200° [5]); aus Carbovalerolactonsäure

$$CH_3CH \cdot CH_2CH(CO_2H)CO$$
$$O$$

unter CO_2-Abspaltung[6]); bei der Destillation von Methylparaconsäure

$$CH_3CH \cdot CH \cdot (CO_2H)CH_2CO$$
$$O$$

in kleiner Menge[7]); beim Erhitzen von Pentantriolsäure $C_5H_{10}O_3$ mit JH [8]); aus δ-Chlor-p-valerlacton durch JH (1,7) und rotem Phosphor beim Erhitzen[9]); bei der trocknen Destillation von Methylvinaconsäure $CH_3 \cdot CH{<}_{CH_2}{>}C(CO_2H)_2$ [10]).

Darstellung: Aus Lävulinsäure durch Reduktion mittels Natriumamalgam[11]).

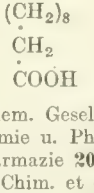
Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei —18° noch flüssig. Siedep. 207—208°; 83—84° bei 13 mm[9]); 85° bei 10 mm[12]). Spez. Gewicht 1,05474 bei 20°; 1,0718 bei 0°. $n_D^{20} = 1{,}43617$. In Wasser löslich mit neutraler Reaktion; wird durch Pottasche gefällt. Bildet beim Kochen mit Basen Salze der Säure. HNO_3 oxydiert zu Bernsteinsäure; HJ + P reduziert erst bei 220—250° zu Normalvaleriansäure; durch Reduktion mittels Natrium in alkoholischer Lösung entsteht Pentandiol $CH_3 \cdot CH(OH)(CH_2)_2CH_2OH$ [12]). Lactonester[9]). Die freie p-Oxysäure ist sehr unbeständig. — Salze[13]) und Äthylester[11]) der Säure.

Sabininsäure, 12-Oxylaurinsäure.

Mol.-Gewicht 216,24.

Zusammensetzung: 66,59% C, 11,21% H, 22,20% O.

$C_{12}H_{24}O_3$.



[1]) Grodzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1369 [1874].
[2]) Messerschmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 96 [1881].
[3]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 104 [1881].
[4]) Sabatier u. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 70 [1909].
[5]) Hjelt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 56 [1883].
[6]) Eijkman, Chem. Weekblad **4**, 727 [1907].
[7]) Fränkel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **255**, 25 [1889].
[8]) Kiliani u. Loeffler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2667 [1905].
[9]) Leuchs u. Möbis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1228 [1909].
[10]) Marburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 129 [1897].
[11]) Neugebauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 101 [1885].
[12]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2851 [1906].
[13]) Fittig u. Rasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 151 [1890].

Vorkommen: Im Wachs von Coniferenarten als Ester[1]).

Darstellung: Aus den bei 80° schmelzenden Anteilen des Wachses von Juniperus Sabina, Picea excelsa, Pinus sylvestris u. a. durch Verseifen mit alkoholischem Natron und Reinigung über das Natriumsalz[1]). Aus Purginsäure $C_{25}H_{46}O_{12}$ durch alkoholische Salzsäure[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzp. 84°. Leichter löslich — auch ihre Alkalisalze — in H_2O als die Juniperinsäure (Trennung von dieser); löslich in Alkohol, Aceton, heißem Benzol. Chromsäure oxydiert zu Dekamethylendicarbonsäure $HO_2C \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO_2H$ (Schmelzp. 126°)[3]).

Methylester $CH_2OH(CH_2)_{10}CO_2CH_3$. Gelbe, bei —25° erstarrende Flüssigkeit[2]).

Acetylsabininsäure $CH_2(O \cdot OCCH_3) \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO_2H$. Durch Acetylierung der Säure mittels Essigsäureanhydrid[1]). Schmelzp. 43°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Oxymyristinsäure.

Mol.-Gewicht 244,28.

Zusammensetzung: 68,77% C, 11,58% H, 19,65% O.

$$C_{14}H_{28}O_3 \quad C_{13}H_{26}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$$

Vorkommen: Im ätherischen Öl der Früchte von Angelica Archangelica als Ester[4]); im Sabadillsamen (Sabadilla officinalis)[5]).

Bildung: Aus Monobrommyristicinsäure $C_{14}H_{27}BrO_2$ durch 24stündiges Kochen mit verdünntem Alkali[6]) [7]).

Darstellung: Durch Verseifen der hochsiedenden Anteile (190—250°) des Öles von Sabadilla[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 51° (aus Alkohol); 81,5—82° (aus Chloroform)[7]). Nicht destillierbar. Löslich in Alkohol oder Äther, unlöslich in Wasser. Geht durch Erhitzen in Tridecylaldehyd $C_{13}H_{26}O$ über[7]).

Salze: $C_{13}H_{26}(OH)COOK + H_2O$, Warzen aus Alkohol; seifenartig; in kaltem H_2O schwer löslich. — $(C_{13}H_{26}OH \cdot CO_2)_2Ca$, Nadeln aus H_2O. — $(C_{13}H_{26}OH \cdot CO_2)_2Ba$, schwer löslich in H_2O. — $(C_{13}H_{26}OH \cdot CO_2)_2Pb$, unlöslich in kaltem H_2O. — $(C_{13}H_{26} \cdot OH \cdot CO_2)_2Cu$, grüner, in H_2O unlöslicher Niederschlag. — $C_{13}H_{26}OH \cdot CO_2Ag$, voluminöser, am Licht sich schwärzender Niederschlag.

Oxypentadecylsäure.

Mol.-Gewicht 258,30.

Zusammensetzung: 69,685% C, 11,73% H, 18,585% O.

$$C_{15}H_{30}O_3.$$

Vorkommen: Im Öl der Wurzel von Angelica Archangelica als Ester[8]) und im Öl der Wurzel von Angelica refracta[9]).

Bildung: Aus α-Brompentadecylsäure $C_{15}H_{29}O_2Br$ durch Kochen mit verdünnter KOH[10]).

Darstellung: Durch Verseifung der höhersiedenden Fraktionen des Öles mittels alkoholischem Kali.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln (aus Chloroform) vom Schmelzp. 84,5°. Löslich in Alkohol, Äther; wenig löslich in Ligroin; unlöslich in Wasser. Einwirkung von Natriumamalgam verändert die Säure nicht; HBr und HJ wirken substituierend ein. Geht durch Erhitzen in Myristylaldehyd $C_{14}H_{28}O$ über[10]).

[1]) Bougault u. Bourdier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1311 [1908]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 10 [1909]; [7] **3**, 101 [1911].

[2]) Höhnel, Archiv d. Pharmazie **234**, 647 [1896].

[3]) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 874 [1910].

[4]) Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2480 [1881]. — Naudin, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 107 [1882].

[5]) Opitz, Archiv d. Pharmazie **229**, 265 [1891].

[6]) Hell u. Twerdomedow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1747 [1889]

[7]) Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **87**, 1888 [1905].

[8]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1813 [1896].

[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1889**, I, 3.

[10]) Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **87**, 1888 [1905].

$(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$. — $C_{15}H_{29}O_3Ag$.

Acetyloxypentadecylsäure $C_{15}H_{29}(CH_3CO)O_3$. Aus der Säure durch Acetylchlorid[1]). Glänzende Schuppen (aus Ligroin) vom Schmelzp. 59°.

Juniperinsäure, 16-Oxypalmitinsäure.

Mol.-Gewicht 272,32.

Zusammensetzung: 70,505% C, 11,865% H, 17,63% O.

$$C_{16}H_{32}O_3.$$

$$\begin{array}{l} CH_2(OH) \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ (CH_2)_{12} \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ COOH \end{array}$$

Vorkommen: Im Wachs von Coniferenarten als Ester[2]).

Darstellung: Aus den bei 80° schmelzenden Teilen des Wachses von Juniperus Sabina, Picea excelsa, Pinus sylvestris u. a. durch Verseifen mit alkoholischem Natron und Trennung von der Sabininsäure über ihr in H_2O schwerer lösliches Natriumsalz[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle (aus Benzol-Äther) vom Schmelzp. 95°. Fast unlöslich — wie auch ihre Alkalisalze — in Wasser, löslich in Aceton oder Alkohol. Die durch Oxydation mittels Chromsäure erhaltene Dicarbonsäure ist identisch mit Thapsiasäure[3]).

Acetyljuniperinsäure $CH_2 \cdot (O \cdot OCCH_3) \cdot (CH_2)_{14} \cdot CO_2H$. Durch Acetylieren der Säure mittels Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 63° (aus 66proz. Alkohol). Löslich in Äther oder Benzol.

Oxymargarinsäure.

Mol.-Gewicht 286,34.

Zusammensetzung: 71,25% C, 11,99% H, 16,76% O.

$$C_{17}H_{34}O_3 = C_{15}H_{31}CH\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

Vorkommen: Im Leichenwachs frei neben Palmitin- und Margarinsäure[4]).

Bildung: Aus α-Brommargarinsäure $C_{17}H_{33}BrO_2$ durch Kochen mit KOH[5]).

Darstellung: Durch Magnesiumacetat werden in alkoholischer Lösung die Palmitin- und Margarinsäure gefällt und aus dem Filtrat die Oxymargarinsäure durch alkoholisches Bleiacetat[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadelartige Blättchen vom Schmelzp. 80°: 89° aus (Chloroform)[2]). Geht durch Erhitzen auf 275—280° in Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$ und in das Lactid $C_{34}H_{64}O_4$ über[6]).

$C_{17}H_{32}O_3Mg$, Körner aus Alkohol. — $C_{17}H_{33}O_3Ag$.

Amid $C_{15}H_{31}CH(OH)CONH_2$. Platten (aus Alkohol) vom Schmelzp. 148,5°. Unlöslich in den meisten organischen Solvenzien[6]).

Parasorbinsäure, Oxyhydrosorbinsäureanhydrid.

Mol.-Gewicht 112,08.

Zusammensetzung: 64,24% C, 7,21% H, 28,55% O.

$$C_6H_8O_2.$$

---

[1]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1813 [1896].

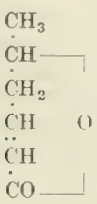
[2]) Bougault u. Bourdier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1311 [1908]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 10 [1909]; [7] **3**, 101 [1911].

[3]) Bougault, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 425 [1910].

[4]) Ebert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 775 [1875].

[5]) Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **85**, 827 [1904].

[6]) Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **87**, 1888 [1905].



Vorkommen: In den reifen Vogelbeeren (Sorbus aucuparia)[1].

Darstellung: Durch Behandeln des Beerensaftes mit Kalkmilch in der Hitze, Neutralisation des Filtrates mit Soda auf dem Wasserbade und Dampfdestillation nach Ansäuern mit H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Öl vom Siedep. 136 bei 30 mm. Spez. Gewicht 1,068 bei 15°. $[\alpha]_j = +40{,}8°$ [2]). Molekulare Verbrennungswärme 758,4 Cal. Löslich in H_2O, noch leichter in Alkohol oder Äther. Geht beim Erwärmen mit festem Kali oder konz. H_2SO_4 in Sorbinsäure $CH_3CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ über. Permanganat oxydiert in alkalischer Lösung zu Oxalsäure. Addiert 1 Mol. Brom. Durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung entstehen Sorbinsäureester. — Die Parasorbinsäure wirkt energisch emetisch.

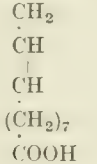
Dibromid $C_6H_8O_2Br_2$. Durch Einwirkung von Brom auf die Säure in CS_2-Lösung in der Kälte. Öl.

Ricinolsäure.

Mol.-Gewicht 298,34.

Zusammensetzung: 72,40% C, 11,51% H, 16,09% O.

$C_{18}H_{34}O_3$.



Vorkommen: Im Ricinusöl als Glycerinester[3]; im Lärchenschwamm (Polyporus officin. Fr.)[4]).

Darstellung: Die Säure wird aus dem festen Anteil der beim Verseifen von Ricinusöl entstehenden Fettsäuren erhalten über das Bariumsalz, welches aus Alkohol umkrystallisiert wird[5]), oder über das Calciumsalz[6]) oder Bleisalz[7]).

Physiologische Eigenschaften: Ricinolsäure ist das wirksame Prinzip des abführend wirkenden Ricinusöles. Die Wirkung beruht auf der Ca-fällenden Eigenschaft der Säure[8]). Von ihren Verbindungen sind nur diejenigen wirksam, welche im Darm zersetzt werden; das Magnesiumsalz ist z. B. unwirksam. Über die Lipoidlöslichkeit der Ricinolsäure[9]).

[1]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 129 [1859]. — Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 345 [1894].
[2]) Maercker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 348 [1894].
[3]) Saalmüller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 108 [1847].
[4]) Schmieder, Archiv d. Pharmazie **224**, 641 [1886].
[5]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2731 [1888].
[6]) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1916 [1876].
[7]) Saalmüller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 108 [1847].
[8]) Chiari, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 434 [1910].
[9]) Filehne, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 299 [1908].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zur Konstitution[1]). Schmelzp. 4—5 [2]). Siedep. 250° bei 15 mm. $[\alpha]_D = +6{,}25°$ (für Aceton, c = 4,8). Löslich in Alkohol oder Äther mit saurer Reaktion. Beim Aufbewahren geht die Säure in Polysäuren über, aus denen sie durch heiße, alkoholische KOH zurückgewonnen werden kann[3]). Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$. Beim Erhitzen des Bariumsalzes im Vakuum entsteht Ricinsäure (Schmelzp. 81°)[4]). Salpetersäure oxydiert zu Azelainsäure, Oxalsäure und Önanthsäure. Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lösung[5]). Salpetrige Säure führt in die stereoisomere Ricinelaidinsäure $C_6H_{13} \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH(CH_2)_7CO_2H$ (Schmelzp. 53°) über[6]). Verbindet sich mit 2 Atomen Brom, nicht mit H. Einwirkung von HBr auf die Säure[7]). Durch PCl_5 entsteht das Chlorid $C_{18}H_{32}ClOCl$. Durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 entstehen Glycidsäuren und Dioxystearinsäuren[8]).

Salze:[9]) $(C_{18}H_{33}O_3)_2Mg$. — $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$, Schuppen aus Alkohol vom Schmelzp. 80°. — $(C_{18}H_{33}O_3)_2Sr$. — $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$, in heißem Alkohol löslich. — $(C_{18}H_{33}O_3)_2Zn$. — $(C_{18}H_{33}O_3)_2Pb$, in Äther löslich, Schmelzp. 100°. — $C_{18}H_{33}O_3Ag$.

Methylester $C_{17}H_{32}(OH)CO_2CH_3$[10]). Siedep. 245° bei 10 mm; 225—227° bei 10 mm. Spez. Gewicht 0,9236 bei 20°. Durch Ozon entsteht das Ozonid des Esters (Schmelzp. 80 bis 85°)[11]).

Äthylester $C_{17}H_{32}(OH)CO_2C_2H_5$[10]). Siedep. 258° bei 13 mm; 227—230° bei 10 mm. Spez. Gewicht 0,9145 bei 22°.

Ricinolsäureester $C_{17}H_{32}(OH)CO_2 \cdot O \cdot C_{17}H_{32}CO_2H$. Durch Erhitzen der wässerigen Lösung der Ricinolschwefelsäure[12]). Löslich in Äther, in H_2O wenig. KOH führt in die Säure über.

Acetylricinolsäure $C_{18}H_{33}(OCCH_3)O_3$. Sirup[13]). — Ester[14]).

Triricinolein, „künstl. Ricinusöl" $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$ aus Ricinolsäure und Glycerin im CO_2-Strom bei 280—300°[15]). Farbloses, neutral reagierendes Öl. Spez. Gewicht 0,959—0,984. $[\alpha]_D = +5{,}16°$. Löslich in abs. Alkohol, Eisessig; wenig in Petroläther. Bildet Anhydride und polymerisiert sich. Abführmittel.

Ricinolschwefelsäureester $CH_3(CH_2)_5CH(\cdot O \cdot SO_3H)CH_2 \cdot CH : CH(CH_2)_7CO_2H$. Aus der Säure durch Chlorsulfonsäure[16]). Dicke, braune Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Äther, Wasser.

Amid $C_{17}H_{32}(OH)CONH_2$. Aus Ricinusöl und alkoholischem Ammoniak[17]). Warzen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 66°.

Bromricinolsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$[18]). In Alkohol oder Äther lösliches Öl.

Dibromricinolsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_3$[18]). Öl.

9,10-Dioxystearinsäure.

Mol.-Gewicht 316,36.

Zusammensetzung: 68,28% C, 11,49% H, 20,23% O.

$C_{18}H_{36}O_4$.

[1]) Goldsobel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3121 [1894].
[2]) Juillard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 246 [1895].
[3]) Meyer, Archiv d. Pharmazie **235**, 186 [1897].
[4]) Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2731 [1875].
[5]) Hazura u. Grüßner, Monatshefte f. Chemie **9**, 476 [1888].
[6]) Ulrich, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 548. — Mangold, Monatshefte f. Chemie **15**, 308 [1894].
[7]) Kasansky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 363 [1900].
[8]) Grün, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4400 [1906]; **42**, 3759 [1909]. — Juillard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 641 [1891].
[9]) Saalmüller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 108 [1847].
[10]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 781 [1903]. — Haller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 462 [1907].
[11]) Haller u. Brochet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 496 [1910].
[12]) Grün, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3759 [1909].
[13]) Dijew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 339 [1889].
[14]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 781 [1903].
[15]) Meyer, Archiv d. Pharmazie **235**, 189 [1897].
[16]) Grün u. Woldenberg, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 490 [1909].
[17]) Bonis, Annales de Chim. et de Phys. [3] **44**, 96 [1855].
[18]) Ulrich, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 546.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CH_2)_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CH_2)_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Vorkommen: Im Boden von Takome Park Md.[1]).

Bildung: Durch Oxydation von Elaidinsäure $\begin{matrix} HC \cdot C_{14}H_{29} \\ \| \\ HC \cdot CH_2CO_2H \end{matrix}$ mittels Permanganat in alkalischer Lösung[2]); aus Ölsäure $C_{14}H_{29} \cdot CH$ durch Anlagerung von HClO

$$H \cdot C \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und Einwirkung von KOH auf die entstandene Chloroxystearinsäure oder Überführung der letzten in eine Glycidsäure (Schmelzp. 57—60°) und Spaltung dieser mittels Kalihydrat oder H_2SO_4[3]); durch Oxydation der Ölsäure in konz. alkalischer Lösung mittels $KMnO_4$[4]).

Darstellung: Aus Ricinolsäure und Trennung von den 9, 12-Dioxystearinsäuren (Schmelzp. 69,5 und 90°)[5]). Isolierung aus dem Boden durch Ausschütteln mit 2proz. NaOH, Fällen mit CH_3COOH und Ausschütteln mit Äther[1]).

Physiologische Eigenschaften: Die Säure wirkt toxisch auf Weizensämlinge[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 98—99°; 99—100°; 108°. Optisch inaktiv. Löslich in heißem H_2O, in Alkohol leichter als die stereoisomere Dioxystearinsäure aus Ölsäure (Schmelzp. 134°). Wird durch alkalische Permanganatlösung leichter als diese oxydiert zu Pelargonsäure, Azelainsäure und Oxalsäure[6]). Einwirkung der Kalischmelze auf die Säure[7]).

$CH_3(CH_2)_7(CHOH)_2(CH_2)_7CO_2Na$. — $CH_3(CH_2)_7(CHOH)_2(CH_2)_7CO_2Ag$, flockiger Niederschlag.

12-Brom-9, 10-dioxystearinsäure $CH_3(CH_2)_5CHBr \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH(CH_2)_7COOH$[5]) [8]). Gelbliches Öl. Löslich in Alkali, Alkohol, Äther; unlöslich in H_2O.

Dioxystearinsäure (vom Schmelzp. 141—143°).

Mol.-Gewicht 316,36.

Zusammensetzung: 68,28% C, 11,49% H, 20,23% O.

$$C_{18}H_{36}O_4.$$

Vorkommen: Im Ricinusöl[9]).

Bildung: Beim Stehen der ätherischen Lösung des Ricinusöles in der Kälte[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzp. 141—143°. Wenig löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther. HJ reduziert zur Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$. Pharmakologisch unwirksam.

$C_{18}H_{35}O_4Na$, Nadeln. — Methylester, Schmelzp. 106—108°. — Äthylester, Schmelzp. 104—106°.

[1]) Schreiner u. Shorey, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1599 [1908].
[2]) Saytzew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 315 [1886]; **50**, 76 [1894].
[3]) Abitzky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 76 [1899].
[4]) Holde u. Marcusson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2657 [1903].
[5]) Grün, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4400 [1906]; **42**, 3759 [1909].
[6]) Edmed, Journ. Chem. Soc. **73**, 630 [1898].
[7]) Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **79**, 1313 [1901].
[8]) Kasansky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 363 [1900].
[9]) Juillard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 238 [1895].
[10]) Meyer, Archiv d. Pharmazie **235**, 185 [1897].

Trioxystearinsäure.

Mol.-Gewicht 332,36.

Zusammensetzung: 64,99% C, 10,94% H, 24,07% O.

$$C_{18}H_{36}O_5 = C_{18}H_{33}O_2(OH)_3.$$

Vorkommen: Im Traubenkernöl[1]).

Darstellung: Aus den im Ricinusöl enthaltenen, flüssigen Säuren durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lösung. Trennung von der Isotrioxystearinsäure durch Ätherextraktion[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln (aus H_2O) vom Schmelzp. 140—142°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, heißem H_2O, kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem H_2O, Benzol, Ligroin. Wird durch Jodwasserstoffsäure zu Stearinsäure reduziert.

Salze:[2]) $C_{18}H_{35}NaO_5 + {}^1/_2\,H_2O$, Nadeln aus H_2O. — $C_{18}H_{35}KO_5$, Nadeln aus H_2O, leichter löslich in H_2O als das Natriumsalz. — $(C_{18}H_{35}O_5)_2Ca$ (bei 100°). — $(C_{18}H_{35}O_5)_2Ba$ (bei 100°). — $C_{18}H_{35}AgO_5$.

Methylester $C_{18}H_{35}O_5CH_3$. Sternförmige Krystallaggregate (aus Äther) vom Schmelzp. 110[3]). Wenig löslich in Alkohol oder Äther.

Triacetat $C_{18}H_{33}O_2(O_2H_3C_2)_3$. Aus Trioxystearinsäure und Essigsäureanhydrid[3]). Flüssigkeit.

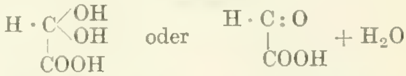
Anhydrid $C_{36}H_{68}O_8$. Durch Erhitzen der Säure auf 115—120°[4]). Hellgelbe Flüssigkeit von neutraler Reaktion. Löslich in Äther, wenig löslich in Alkohol.

Glyoxylsäure.

Mol.-Gewicht 92,04.

Zusammensetzung: 26,08% C, 4,39% H, 69,53% O.

$$C_2H_4O_4.$$



Vorkommen: Im unreifen Obst, namentlich in Stachelbeeren, Weinbeeren[5]) und finnischen Moosbeeren (Vaccinium Oxycoccum)[6]); im Safte der Zuckerrüben[7]). Im Harn[8]), wird jedoch bestritten[9]); ebenfalls nicht sicher im Harn schwangerer Frauen[10]). Als Diureid weit verbreitet, siehe „Allantoin".

Bildung: Durch Oxydation von Äthylalkohol[11]), Glykol[12]), Glycerin[13]); aus Essigsäure durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisenoxydul[14]); neben Ameisensäure aus Glykolsäure durch H_2O_2[15]); durch Autoxydation des Glykokolls, Kreatins oder Kreatinins[16]);

1) Ulzer u. Zumpfe, Österr. Chem.-Ztg. 8, 121 [1905].
2) Hazura u. Grüssner, Monatshefte f. Chemie 9, 476 [1888]. — Dijew, Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, 341 [1889].
3) Dijew, Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, 342 [1889].
4) Grün u. Wetterkamp, Zeitschr. f. Farbenindustrie 8, 279 [1909].
5) Brunner u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 19, 595 [1886].
6) Stolle, Chem. Centralbl. 1900, II, 343.
7) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 24, 3305 [1891].
8) Eppinger, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 6, 492 [1905]. — Almagia, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 7, 459 [1905]. — Schloß, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 8, 445 [1906].
9) Granström, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 11, 132 [1908]. — Adler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 56, 207 [1907].
10) Hofbauer, Zeitschr. f. physiol. Chemie 52, 425 [1907].
11) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 100, 1 [1856].
12) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 110, 316 [1859].
13) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 152, 325 [1869]
14) Hopkins, Proc. Roy. Soc. 68, 21 [1901].
15) Dakin, Journ. of biol. Chemistry 4, 91 [1908].
16) Dakin, Journ. of biol. Chemistry 1, 271 [1906].

aus Glykokoll in NaOH bei Gegenwart von Kupfer[1]); durch Oxydation von Aminoverbindungen, Dextrose, Pepton mittels H_2O_2 bei Gegenwart von Eisensulfat als Katalysator[2]); aus Zimtsäure durch Ozon neben Benzaldehyd[3]); durch Erhitzen von Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$ in wässeriger Lösung[4]); aus Oxalester durch Reduktion mittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung[5]); aus dihalogenessigsaurem Silber durch Erhitzen mit H_2O [6]) oder deren Äthylester[7]); aus hydrazinessigsaurem Silber durch verdünnte H_2SO_4 [8]).

Darstellung: Aus Dibromessigsäure $CHBr_2COOH$ durch Erhitzen (24 Stunden) mit der 10fachen Menge Wasser auf 135—140 [9]). Aus dichloressigsaurem Kalium durch Kochen mit Kaliumacetat[10]). Darstellung aus Alkohol[11]). Durch elektrolytische Reduktion der Oxalsäure[12]). Darstellung der Glyoxylsäure als Reagens[13]).

Nachweis: Die Säure bildet ein charakteristisches Calciumsalz, das in wässeriger Lösung mit überschüssigem Kalkwasser ein unlösliches basisches Salz $(C_4H_5O_8)_2Ca_3$ bildet[11]). Phenylhydrazin erzeugt in wässeriger Lösung einen Niederschlag des Phenylhydrazons $H_5C_6HN \cdot N : HC \cdot COOH$ (Zersetzungsp. 137°). Mit Amidoguanidin bildet die Säure die Verbindung: $H_2N(NH)C \cdot N : HC \cdot CO_2H$, Schmelzp. 155° ($H_2O$-frei) (Granström). Sie bildet gefärbte Kondensationsprodukte mit Indol, Skatol und Tryptophan[14]). Nachweis durch Indolschwefelsäure[15]), diese Reaktion („Purpurrotfärbung") geben jedoch auch Nitrite[16]); der Nachweis der Säure im Harn, welcher sich auf Farbenreaktionen mit Indol stützt, ist daher nicht einwandfrei; Modifikation der Reaktion[17]). Mit Eisessig und konz. H_2SO_4 tritt Rot- bis Violettfärbung auf[18]). Kochen mit Alkali führt in Glykolsäure und Oxalsäure über. Das Calciumsalz reduziert in der Hitze Silberlösung unter Spiegelbildung.

Physiologische Eigenschaften: Die Glyoxylsäure ist wahrscheinlich ein intermediäres Stoffwechselprodukt im Pflanzen- und Tierorganismus[19]); intermediäre Bildung im Tierkörper bei der Oxydation der Glykolsäure zu Oxalsäure[20]). Als Oxydationsprodukt nach Verfütterung von Alkohol, Betain, Glykokoll sollte die Säure im Harn auftreten[15]), was jedoch nur nach Verfütterung von Allantoin (an Kaninchen) bestätigt wurde[17]). Nach Granström kommt die Säure weder in normalen noch pathologischen Harnen vor, da sie schnell im Tierkörper verbrannt wird; hierfür spricht, daß die Säure im Harn nicht wiedergefunden wird nach Eingabe per os oder subcutan (Hund)[21]). Nach intraperitonealer Injektion von Harnsäure soll sie im Kaninchenharn auftreten[22]). In größerer Menge eingeführt (Hund per os) vermehrt sie die Oxalsäure- und Allantoinausscheidung[15]). Die Leber besitzt die stärkste Fähigkeit von den tierischen Organen die Säure zu zersetzen, wahrscheinlich auch im Stoffwechsel[17]); in ihr befindet sich ein die Säure oxydierendes Ferment, „Glyoxylase"[22]). Bei chronischer Vergiftung ruft die Säure das Bild der Oxalsäurevergiftung hervor[21]); bei akuter Vergiftung wirkt sie direkt auf das Herz, den Pulsus alternans auslösend wie die Stoffe der Digitalis-

---

[1]) Traube u. Schönewald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 178 [1906].
[2]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **1**, 271 [1906].
[3]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1933 [1903].
[4]) Denis, Amer. Chem. Journ. **38**, 561 [1907].
[5]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4942 [1907].
[6]) Perkin u. Duppa, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 424. — Beckurts u. Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 581 [1881].
[7]) Fischer u. Geuther, Jahresber. d. Chemie **1864**, 316.
[8]) Jay u. Curtius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 777 [1894].
[9]) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 483 [1876].
[10]) Döbner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 129 [1900].
[11]) Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 206 [1879].
[12]) Tafel u. Friedrichs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3187 [1904]. — Kinzlberger & Co., D. R. P. 163 842 [1903]; 210 693 [1904].
[13]) Benedict, Journ. of biol. Chemistry **6**, 51 [1909].
[14]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **2**, 289 [1906]. — Granström, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 132 [1908].
[15]) Eppinger, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 493 [1905].
[16]) Inada, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 472 [1905].
[17]) Schloß, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 445 [1906].
[18]) Hopkins u. Cole, Proc. Roy. Soc. **68**, 21 [1901].
[19]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 413 [1896].
[20]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 57 [1907].
[21]) Adler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 207 [1907].
[22]) Granström, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 214 [1908].

reihe[1][2]). Faulendes Fibrin vergärt glyoxylsaures Calcium nicht[3]). Die Säure ist vielleicht erstes Assimilationsprodukt in der Pflanze[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Glyoxylsäure ist ein zäher, erst nach längerem Stehen über konz. H_2SO_4 in Prismen krystallisierender Sirup. Molekulare Verbrennungswärme = 128,1 Cal. Neutralisationswärme[5]). Elektrisches Leitungsvermögen[6]). In Wasser leicht löslich; mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Zink reduziert in wässeriger Lösung zu Glykolsäure, in verdünnter Essigsäure entsteht Traubensäure. Ammoniak führt beim Erwärmen in Glykokoll über[7]). Die Säure verhält sich wie Säure und Aldehyd zugleich; das Calciumsalz reduziert Silberlösung in der Hitze; sie verbindet sich direkt mit Disulfiten[8]), mit Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazon, H_2S. Durch Kondensation mit Malonsäure entsteht Fumarsäure[9]). Durch Zusammenschmelzen der Säure mit Harnstoff ihr Diureid, das Allantoin[10]). Kondensation mit Ketonen[11]), mit Anilin[12]), mit Guanidin[13]). Über Acetylierung[14]).

Salze:[15]) Die Salze leiten sich von beiden Formeln ab[16]). — $CHO \cdot CO_2NH_4$. — $CHO \cdot CO_2Na + H_2O$. — $CHO \cdot CO_2K + H_2O$, unlöslich in abs. Alkohol. — $(CHO \cdot CO_2)_2Ca - 2\,H_2O$, beständigstes, in H_2O wenig lösliches Salz. — $(C_4H_5O_8)_2Ca_3$, zerfällt beim Kochen. — $(CHO \cdot CO_2)_2Sr + 2\,H_2O$. — $(CHO \cdot CO_2)_2Ba + 2\,H_2O$. — $(OH) \cdot CHOCO_2Ba$[17]). — $\cdot CHOCO_2)_3Al - H_2O$. — $(OH)CHO \cdot CO_2Zn + H_2O$, löslich in Essigsäure. — $(OH)CHO$ $(CO_2Pb; + {}^1/_2\,H_2O$. $(OH)CHO \cdot CO_2Cu + H_2O$. — $(OH)CHO \cdot CO_2Mn + H_2O$, löslich in Essigsäure. — $(CHO \cdot CO_2)_2Ni + H_2O$. — $(CHOCO_2)_2Co + H_2O$. — $CHO \cdot CO_2Ag + H_2O$, weißer, bald violett werdender Niederschlag.

Methylester $CHO \cdot CO_2CH_3$. Aus Oxalsäureester durch elektrolytische Reduktion[18]). Schmelzp. 53°. Leicht lösliche Blättchen.

Äthylester $CHO \cdot CO_2C_2H_5$. Aus Oxalester durch elektrolytische Reduktion. Siedep. 130°.

Diäthylätherglyoxylsäure $CH(C_2H_5O)_2 \cdot CO_2H$. Aus Dichloressigsäure und Natriumäthylat. Leicht zersetzliches Öl[19]).

Phenylhydrazon $CH(NNHC_6H_5) \cdot CO_2H$. Nadeln vom Schmelzp. 144° [20]); 137 [21]). — Nitrophenylhydrazon[22]).

Thioglyoxylsäuren.[23])

[1]) Adler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 207 [1907].
[2]) Starkenstein, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **4**, 681 [1907].
[3]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 1 [1878].
[4]) Brunner u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 595 [1886]. — Erlenmeyer u. Kunlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2440 [1902].
[5]) Forcrand, Jahresber. d. Chemie **1885**, 175.
[6]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 188 [1889].
[7]) Erlenmeyer u. Kunlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2438 [1902].
[8]) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 130 [1863].
[9]) Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 53 [1901].
[10]) Grimaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 62 [1876].
[11]) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1270 [1909].
[12]) Heller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **332**, 247 [1904].
[13]) Käß u. Gruszkiewicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3600 [1902]. — Döbner u. Gärtner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 1 [1901]; **317**, 157 [1901].
[14]) Böttinger, Chem.-Ztg. **24**, 619 [1900].
[15]) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 324 [1859]. — Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 208 [1879]. — Döbner u. Gärtner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **317**, 147 [1901]. — Debus, Journ. Chem. Soc. **85**, 1382 [1904].
[16]) Otto u. Beckurts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1619 [1881].
[17]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3295 [1909].
[18]) H. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3591 [1904].
[19]) Schreiber, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 167.
[20]) Denis, Amer. Chem. Journ. **38**, 561 [1908].
[21]) Busch u. Meußdörffer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **75**, 121 [1907].
[22]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 235 [1908].
[23]) Brunel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 134 [1896]. — Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 212 [1879]. — Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 143 [1863].

Brenztraubensäure, Pyruvinsäure.

Mol.-Gewicht 88,04.

Zusammensetzung: 40,89% C, 4,59% H, 54,52% O.

$$C_3H_4O_3.$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

Bildung: Aus Proteinstoffen (Hornspänen, Menschenhaaren) durch totale Hydrolyse[1]). Durch Destillation von Weinsäure, Traubensäure, Glycerinsäure[2]); beim Kochen von α-Dichlor- oder α-Dibrompropionsäure $CH_3CBr_2CO_2H$ mit Silberoxyd[3]) oder n-NaOH[4]) oder beim Erhitzen von α-Dichlorpropionsäureäthylester mit H_2O auf 130°[3]); durch photochemische Zersetzung der Milchsäure neben Acetaldehyd[5]); durch Oxydation von Calciumlactat mittels Permanganat[6]); durch Oxydation von Aceton mittels Permanganat in alkalischer Lösung[7]) oder durch Wasserstoffsuperoxyd (2%) neben Acetol und Acetonsuperoxyd[8]); beim Behandeln von Acetylcyanid CH_3COCN mit HCl[9]); beim Kochen von Bromphenylcystin $\begin{matrix} C_6H_4Br \searrow \\ HO_2C \nearrow \end{matrix} C \begin{matrix} NH_2 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$ mit NaOH[10]); aus Isonitrosodiacetonnitrat $CH_3COC(:NOH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NO_3$ durch H_2O[11]).

Darstellung: Durch Destillation (½ Stunde) eines Gemisches von Weinsäure (350 g) und technischem Kaliumbisulfat (550 g) aus einer Kupferretorte[12]). Das Destillat wird im Vakuum fraktioniert.

Nachweis: Brenztraubensäure reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung[6]). Mit Phenylhydrazin entsteht in stark verdünnter wässeriger Lösung ein charakteristischer Niederschlag von Phenylhydrazonbrenztraubensäure $CH_3C(:N \cdot HNC_6H_5) \cdot CO_2H$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 192°[13]). Färbt ätherische Eisenchloridlösung rot[14]). Eine mit Kalilauge versetzte Lösung gibt mit konz. Natriumprussidlösung violette Färbung, desgleichen die Salze und Ester der Säure; wird Ammoniak statt KOH angewandt, so bildet sich eine charakteristische blauviolette Färbung, die mit KOH in Dunkelrot, mit Essigsäure in Blau übergeht[15]). — Pyrrolreaktion: Die Dämpfe des Ammoniumsalzes röten einen HCl-befeuchteten Fichtenspan[16]). — Farbenreaktionen mit α- oder β-Naphtol in schwefelsaurer Lösung[17]).

Physiologische Eigenschaften: Brenztraubensäure wird vom tierischen Organismus vollkommen verbrannt[18]). Als Muttersubstanzen der aus den Proteinstoffen gewonnenen Säure kommen Cystin, Serin, Alanin in Betracht[19]). Bildung von Alanin aus brenztraubensaurem Ammonium bei der Leberdurchblutung[20]). Nach Eingabe (per os) bei Hühnern harnsäure-

---

1) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 123 [1904].

2) Berzelius, Poggend. Annalen d. Physik **36**, 1 [1835]. — Moldenhauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 338 [1864].

3) Beckurts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 264 [1877]; **18**, 228 [1885].

4) Lassen u. Kowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **342**, 130 [1905].

5) Ganassi, Bolletino Chim. Farmac. **48**, 785 [1909]; Centralbl. f. Biochemie u. Biophysik **11**, 378 [1911].

6) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 840 [1884].

7) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 259 [1908].

8) Pastureau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1591 [1905].

9) Claisen u. Shadwell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 620, 1563 [1878].

10) Baumann u. Preuß, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 322 [1881].

11) Sandmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 641 [1887].

12) Wohl u. Maag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2188 [1910]. — Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 32 [1881]. — Döbner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 269 [1887]. — Simon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 335 [1895].

13) Fischer u. Jourdan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2241 [1883].

14) Garzarolli u. Thurnlackh, Monatshefte f. Chemie **20**, 478 [1899].

15) Simon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 534 [1897].

16) Neuberg, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1435.

17) Alvarez, Chem. News **91**, 209 [1905].

18) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 422 [1896].

19) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 123 [1904].

20) Embden u. Schmitz, Biochem. Zeitschr. **29**, 423 [1910].

vermehrend[1]). Die freie Säure, nicht das Natriumsalz, wirkt stark toxisch auf Weizensämlinge[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. +3°; +14 [3]). Siedep. 61° bei 12 mm; 65° bei 10 mm. Spez. Gewicht 1,2649 bei 25°; 1,2881 bei 4°. Elektrisches Leitungsvermögen[4]). Magnetisches Drehungsvermögen[5]). Lösungs- und Neutralisationswärme[6]). Brechungsvermögen[7]). Verhalten gegen elektrische Entladung[8]). Elektrolyse der Säure und ihrer Salze[9]). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Beim Stehen geht die Säure allmählich in eine zweibasische Säure $C_6H_6O_5$ vom Schmelzp. 116—117° über[10]). Beim Erhitzen auf 170° entstehen Brenzweinsäure, Essigsäure, Uvinsäure, Citraconsäure und CO_2; mit HCl bei 100° Brenzweinsäure, Citraconsäure und CO_2; beim Kochen mit Silberoxyd Essigsäure und CO_2; beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 150° Acetaldehyd und CO_2; beim Glühen des Calciumsalzes mit $Ca(OH)_2$ entsteht Aceton und wenig Acetaldehyd[11]). Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure und CO_2; Chromsäure zu Essigsäure und CO_2; Permanganat in saurer Lösung zu Essigsäure und CO_2[12]); Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls[13]). Natriumamalgam oder Zink und HCl reduzieren zu Milchsäure; HJ zu Propionsäure; durch elektrolytische Reduktion entsteht gleichfalls hauptsächlich Milchsäure[14]). Durch Einleiten von H_2S entsteht Thiodimilchsäure $S[C(CH_3)(OH)COOH]_2$ (Schmelzp. 94°)[15]). Brom wirkt substituierend ein; Verhalten der Säure gegen Chlor oder PCl_5[16]); gegen HCl[17]). Brenztraubensäure verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von konz. H_2SO_4[18]), mit Harnstoff[19]), mit Urethan[20]), mit Phenolen[21]), mit Benzaldehyd[22]), mit Hippursäure[23]). Beim Kochen mit konz. NaOH entsteht Oxalsäure. Verhalten gegen Paraformaldehyd und konz. H_2SO_4[24]). Kondensiert sich mit Aceton bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 zu Acetondibrenztraubensäure $CO[CH:C(CH_3)CO_2H]_2$. Beim Erhitzen der Brenztraubensäure mit Aldehyden und Anilin bilden sich Phenylchinolincarbonsäuren[25]). Verhalten gegen Basen[26]), gegen Baryt[27]).

Salze:[28]) Die Salze sind nur in der Kälte krystallinisch, in der Hitze werden sie gummiartig amorph; durch $FeSO_4$ oder $FeCl_3$ werden sie rot gefärbt. — $(CH_3COCO_2)_2Ca$, unlöslich in Alkohol. — $(CH_3COCO_2)_2Sr + 2H_2O$. — $(CH_3COCO_2)_2Ba + H_2O$. — $(CH_3COCO_2)_2Zn$

[1]) Wiener, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902].
[2]) Schreiner u. Shorey, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1295 [1908].
[3]) Simon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 334 [1895].
[4]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 330 [1885].
[5]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **61**, 836 [1892].
[6]) Simon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 112 [1893].
[7]) Brühl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 140 [1894].
[8]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 688 [1898].
[9]) Hofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 650 [1900].
[10]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **305**, 156 [1899].
[11]) Hanriot, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 417 [1885]; **45**, 81 [1886].
[12]) Perdrix, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 645 [1900].
[13]) Holleman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **23**, 169 [1904].
[14]) Rockwell, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 719 [1902]. — Tafel u. Friedrichs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3187 [1904].
[15]) de Jong, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 295 [1902].
[16]) Seissl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 298 [1888].
[17]) de Jong, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 81 [1901]; **21**, 191 [1902]; **22**, 281 [1903]; **23**, 147 [1903].
[18]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1595 [1881].
[19]) Simon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 587 [1901]; **136**, 506 [1903].
[20]) Simon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 535 [1901]; **142**, 790 [1906]. — Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 49 [1875].
[21]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2071 [1883].
[22]) Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 817 [1901].
[23]) Erlenmeyer u. Arbenz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **337**, 302 [1905].
[24]) Kaltwasser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2281 [1896].
[25]) Döbner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 291 [1887]; **281**, 1 [1894].
[26]) Simon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 336 [1895]. — Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 686 [1898].
[27]) Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 241, 253 [1874]; **188**, 313 [1877]; **208**, 129 [1881].
[28]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **305**, 156 [1899]. — Berzelius, Poggendorffs Annalen d. Physik **36**, 1 [1835]. — de Jong, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 365 [1901].

$+ 3\,H_2O$, schwerlösliches Pulver. — $(CH_3COCO_2)_2Pb + H_2O$. — $(CH_3COCO_2)_2Cu - H_2O$. — CH_3COCO_2Ag, wenig löslich in H_2O. — Verbindungen mit Sulfiten[1]).

Methylester $CH_3COCO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl[2]). Siedep. 134—137°. Spez. Gewicht 1,154 bei 0°.

Äthylester $CH_3COCO_2C_2H_5$. Durch Kochen der Säure in abs. Alkohol[3]). Siedep. 155°; 146°; 66° bei 18—20 mm.

Glycydester, Pyruvin $CH_3COCO_2 \cdot OC_3H_5$. Aus der Säure und Glycerin durch Erhitzen bei Gegenwart von $KHSO_4$[4]). Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus H_2O) vom Schmelzpunkt 82°. Siedep. 240—241°. In H_2O wenig löslich.

Glycerinester $CH_3COCO_2 \cdot C_3H_7O_2$. Existiert in Salzen[5]).

Brenztraubenester $CH_3CO \cdot CO_2CH_2COCH_3$. Aus Brenztraubenalkohol und der Säure[6]). Schmelzp. 152—153°.

l-Bornylester $CH_3COCO_2C_{10}H_{17}$. Aus der Säure und l-Borneol bei 100° durch HCl[7]). Farbloses Öl vom Siedep. 143—144° bei 18 mm. Spez. Gewicht 1,0467 bei 20°. $[\alpha]_D^{20} = -52{,}4°$.

d-Bornylester $CH_3COCO_2C_{10}H_{17}$ vom Siedep. 149—150° bei 15 mm.

l-Menthylester $CH_3COCO_2C_{10}H_{19}$. Durch achtstündiges Erhitzen der Säure mit Menthol unter HCl-Einleiten[8]). Farbloses Öl vom Siedep. 131—132° bei 10 mm; $[\alpha]_D^{20} = -92{,}8°$.

d-Menthylester $CH_3COCO_2C_{10}H_{19}$[9]). Siedep. 136—140° bei 22 mm. Spez. Gewicht 0,9917 bei 11,5°; $[\alpha]_D^{11,5} = 181{,}7°$.

Amid $CH_3COCONH_2$. Aus Acetylcyanid und HCl[10]). Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 125°; sublimiert von 100° ab. Löslich in H_2O, $CHCl_3$, weniger in Alkohol.

Nitril (Acetylcyanid) CH_3COCN. Aus CH_3COCl und $AgCN$[11]) oder aus Nitroacetoon und Acetylchlorid[12]). Siedep. 93°.

Ammoniakderivate: Imidobrenztraubensäuren[13]); Uritaminsäure[14]); Hydrazinderivate[15]); Phenylhydrazon[16]). — Harnstoffderivate[17]).

Halogensubstitutionsprodukte: Dichlorbrenztraubensäure $CHCl_2COCOOH + {}^1/_2\,H_2O$. Nadeln (aus verdünnter HCl) vom Schmelzp. 78—79°[18]).

Trichlorbrenztraubensäure $CCl_3COCOOH - H_2O$. Nadeln vom Schmelzp. 102°[19]).

Brombrenztraubensäure $CH_2BrCOCOOH$. Aus der Säure, Brom und H_2O bei 100°. Zersetzlicher Sirup[20]).

Dibrombrenztraubensäure $CHBr_2COCOOH$. Schmelzp. (H_2O-frei) 93°; 89—91°[21]).

[1]) Clewing, Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 241 [1878]. — Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 892 [1882].
[2]) Oppenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1051 [1872].
[3]) Simon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 477 [1895].
[4]) Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 247 [1891].
[5]) Erhardt, Monatshefte f. Chemie **6**, 513 [1885].
[6]) Henry, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1904**, 387.
[7]) Mc Kenzie u. Wren, Journ. Chem. Soc. **89**, 688 [1906].
[8]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. **87**, 1373 [1905].
[9]) Cohen u. Whiteley, Journ. Chem. Soc. **79**, 1305 [1901].
[10]) Claisen u. Shadwell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1566 [1878].
[11]) Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 334 [1861]; **124**, 315 [1862].
[12]) Claisen u. Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2196 [1887].
[13]) Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 270 [1869]. — Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 135 [1881].
[14]) Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 135 [1881].
[15]) Curtius u. Lang, Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 555 [1891].
[16]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 73 [1908].
[17]) Grimaux, Annales de Chim. et de Phys. [5] **11**, 373 [1877]. — Behrend, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **229**, 35 [1885]; **240**, 5 [1887]; **309**, 254 [1899].
[18]) Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2851 [1889].
[19]) Schreder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 282 [1875]. — Claisen u. Antweiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1938 [1880].
[20]) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 265 [1868]. — Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 218 [1868].
[21]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1236 [1881].

Tribrombrenztraubensäure $CBr_3COCOOH + 2\,H_2O$. Blättchen vom Schmelzp. 104°; (H_2O-frei) 90°[1]). Löslich in heißem H_2O, in Alkohol oder Äther.

Thiobrenztraubensäure $C_3H_4O_2SO_3H_4C_3$. Aus der Säure durch H_2S. Pulver vom Schmelzp. 87°[2]). Löslich in H_2O. Durch heißes H_2O rückwärts spaltbar.

Acetessigsäure, 3-Butanonsäure, Diacetsäure.

Mol.-Gewicht 102,06.

Zusammensetzung: 47,03% C, 5,94% H, 47,03% O.

$$C_4H_6O_3.$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}OOH \end{array}$$

Vorkommen: Im Harn von Diabetikern[3]), von Fiebernden, Hungernden und bei sonstigen pathologischen Zuständen (Carcinom, Cholera, Scharlach, Autointoxikationen)[4]); im Harn von Geisteskranken[5]); im Kinderharn nach kohlehydratfreier Kost[6]), bei Diphtheritis[7]) oder Masern; in Organen verstorbener Diabetiker[8]); bei künstlichen Leberdurchblutungen[9]).

Bildung: Aus n-Buttersäure $CH_3CH_2CH_2COOH$ oder aus β-Oxybuttersäure durch Oxydation mittels H_2O_2 bei 37°[10]); aus β-Oxybuttersäure im tierischen Organismus (vgl. „Physiologische Eigenschaften"); aus Acetylchlorid, Alkohol und $AlCl_3$[11]); aus dem Äthylester, welcher durch Einwirkung von Natrium auf Essigester bei Gegenwart von Alkohol entsteht[12]).

Darstellung: Aus Natriumacetessigester $CH_3COCHNaCO_2C_2H_5$ durch Verseifung mittels Kalilauge[13]).

Nachweis: Acetessigsäure gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung, die beim Kochen verschwindet[14]); Modifikationen dieser Probe[15]); Anwesenheit von Formaldehyd verhindert diese Farbenreaktion[16]). Nachweis durch 10proz. Jodsäurelösung oder durch Essigsäure + Jodkaliumlösung (einige Tropfen); der Acetessigsäure enthaltende, mit $CHCl_3$ ausgeschüttelte

[1]) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 393 [1874].

[2]) Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 325 [1877].

[3]) Geuther, Jahresber. d. Chemie **1863**, 323; Zeitschr. f. Chemie **1866**, 5. — Rupstein, Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 419 [1875]. — Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 36 [1881]. — Deichmüller, Centralbl. f. klin. Medizin **1882**, Nr. 1; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 30 [1881]. — Jänicke, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **30**, 108 [1883]. — Jaksch, Zeitschr. f. klin. Medizin **7**, 487 [1882/83]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1496 [1882].

[4]) Wolpe, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **21**, 138 [1886]. — Hoppe-Seyler, Berl. klin. Wochenschr. **29**, 1069 [1892]. — Lorenz, Zeitschr. f. klin. Medizin **19**, 19 [1891]. — v. Engel, Zeitschr. f. klin. Medizin **20**, 514 [1892]. — Hirschfeld, Deutsche med. Wochenschr. **19**, 914 [1893].

[5]) Külz, Zeitschr. f. Biol. **23**, 338 [1887].

[6]) Langstein u. Meyer, Jahrb. f. Kinderheilkde. **61**, 454 [1905].

[7]) Schrack, Jahrb. f. Kinderheilkde. **29**, 411 [1891].

[8]) Erben, Internat. Beiträge z. Pathol. u. Ther. d. Ernährungsstörungen **2**, Heft 2, 249 [1910].

[9]) Embden u. Engel, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 323 [1908].

[10]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 77, 91 [1908].

[11]) Combes, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 255 [1887].

[12]) Geuther; Conrad, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 214 [1877]. — Claisen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **297**, 92 [1897]. — Elion, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **3**, 246 [1884].

[13]) Ceresole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1327 [1882].

[14]) Gerhardt, Wiener med. Presse **6**, 28 [1865].

[15]) Jastrovitz, Deutsche med. Wochenschr. **31**, 281 [1905]. — Wasserthal, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten [N. F.] **3**, 369 [1908]. — Mayer, Pharmaz. Ztg. **50**, 1001 [1905]. — Kraft, Apoth.-Ztg. **20**, 384 [1905].

[16]) Jaffé, Malys Jahresber. d. Tierchemie **32**, 369 [1903]. — Michaud, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **92**, 228 [1908].

Harn gibt keine Violettfärbung des $CHCl_3$ [1]). Durch Erhitzen von Acetessigsäurelösung mit $FeCl_3$ und Jodkali entwickeln sich stark reizende Dämpfe von Jodaceton [2]); Modifikationen [3]). Diazoacetophenonchlorid gibt mit Acetessigsäure intensive Violettfärbung unter Bildung von Acetophenon-p-azoacetessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot N : N \cdot C_6H_4CO \cdot CH_3CO_2H$ [4]); Modifikationen [5]).

Quantitative Bestimmung: [6]) Bestimmung des Gesamtacetons (Aceton + Acetessigsäure) nach Messinger-Huppert als Jodoform [7]). Die Bestimmung von Acetessigsäure neben Aceton beruht darauf, daß Aceton aus wässerigen Lösungen durch einen Luftstrom fortgerissen wird, während Acetessigsäure zurückbleibt (Folin) oder auf Abdestillation des Acetons bei 35° im Vakuum (Embden-Schliep); die Acetonbestimmung des gesamten, sowie des präformierten Acetons wird nach Messinger-Huppert ausgeführt. Beide Methoden sind Differenzmethoden. Bestimmung im Harn [8]), im Blut [9]).

Physiologische Eigenschaften (vgl. hierzu: „Acetonkörper" unter „Aceton", physiologische Eigenschaften). Acetessigsäure ist die Vorstufe der Acetonbildung [10]). In schweren Fällen von Acetonurie überwiegt die Acetessigsäure [11]). Die Acetessigsäure entsteht beim Diabetiker oder Hungernden oder sonstigen pathologischen Zuständen, bei Hunden nach Chloroformnarkose oder Phosphorvergiftung [12]), aus β-Oxybuttersäure. Über Bildung aus Eiweiß beim Diabetes mellitus [13]). Beim Abbau von Fettsäuren, wie Buttersäure, Capronsäure, Isovaleriansäure, tritt beim normalen Tier intermediär Acetessigsäure, sekundär β-Oxybuttersäure auf [14]); Oxybuttersäure wird nicht über Acetessigsäure abgebaut beim normalen Tier. n-Buttersäure geht auch im Reagensglase durch Oxydation mittels H_2O_2 in Acetessigsäure und Aceton über [15]). Die Acetessigsäurebildung im tierischen Organismus findet in der Leber statt [16]). Bildung aus Glycerin durch die tierische Leber [17]). Bei der Durchblutung der Hundeleber entsteht Acetessigsäure aus Crotonsäure [18]) oder aus Acetaldehyd (Aldol), nicht aber aus Methylalkohol, Essigsäure, Äthylenglykol [19]). Bei Leberdurchblutungen mit normalem Blute entsteht ebenso wie mit Isovaleriansäure oder beim Abbau verbrennlicher, aromatischer Aminosäuren Acetessigsäure [11]). l-Leucin wird bei der Leberdurchblutung, nur in größeren Mengen eingeführt, teilweise über Acetessigsäure abgebaut [20]). d-Zuckersäure geht bei der Durchblutung in Acetessigsäure über [21]). Alle Substanzen, die bei der Leberdurchblutung Aceton bilden, lassen intermediär Acetessigsäure entstehen [22]). In der Leber diabetischer Hunde findet vermehrte Säurebildung statt [23]). Nach der Pankreasexstirpation scheidet das Tier

[1]) Riegler, Zeitschr. f. klin. Medizin **54**, 350 [1904]; Münch. med. Wochenschr. **53**, 448 [1906]. — Lindemann, Münch. med. Wochenschr. **52**, 1386 [1905]; **53**, 1019 [1906].

[2]) Mörner, Skand. Archiv f. Physiol. **5**, 276 [1895].

[3]) Riegler, Wiener med. Blätter **21**, Nr. 14 [1902]. — Bondi u. Schwarz, Wiener klin. Wochenschr. **19**, 37 [1906].

[4]) Arnold, Wiener klin. Wochenschr. **1899**, 541.

[5]) Kobert, Chem. Centralbl. **1900**, II, 919. — Lipliawsky, Deutsche med. Wochenschr. **27**, 151 [1901].

[6]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. III 2, 923.

[7]) Reiche, Diss. Leipzig 1904. S. 30. — Lattes, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 330 [1908].

[8]) Embden u. Schliep, Centralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungskrankheiten **8**, 250, 289 [1907].

[9]) Folin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 177 [1907]. — Hart, Journ. of biol. Chemistry **4**, 473 [1908]. — Embden u. Engel, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 323 [1908].

[10]) Frerichs, Deutsche med. Wochenschr. **1882**, Nr. 30.

[11]) Embden, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **24**, 252 [1907].

[12]) Blum, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **27**, 575 [1910]. — Rolleston u. Tebbs, Brit. med. Journ. **1904**, II, 114.

[13]) Weintraud, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 169 [1894].

[14]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683 [1910].

[15]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **4**, 77 [1908].

[16]) Embden u. Wirth, Biochem. Zeitschr. **27**, 2 [1910].

[17]) Reach, Biochem. Zeitschr. **14**, 279 [1908].

[18]) Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 365 [1908].

[19]) Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 202 [1908].

[20]) Embden, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 348 [1908].

[21]) Embden, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **27**, 578 [1910].

[22]) Embden u. Engel, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 323 [1908].

[23]) Embden u. Lattes, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 327 [1908].

Acetessigsäure als Aceton aus[1]). Die vermehrte Ausscheidung der Acetessigsäure beim Diabetiker beruht nicht auf einer Störung der Fähigkeit der Leber, die Säure abzubauen, sondern auf einer wirklichen Mehrbildung der Säure[2]). Hunger ist ohne Einfluß auf die Acetessigsäurebildung in der Hundeleber[3]). n-Valeriansäure, Amino-n-capronsäure, weniger Isobutylessigsäure, vermögen gleichzeitig mit Acetessigsäurebildnern dem Durchblutungsblute hinzugefügt die Acetessigsäurebildung aus letzten in der Hundeleber mehr oder weniger zu hemmen, nicht dagegen d, l-Alanin, d, l-Milchsäure, Traubenzucker[4]). Eine Hemmung der Säurebildung durch n-Valeriansäure findet in der Leber pankreasloser oder phloridzinvergifteter Hunde nicht statt[5]). Die Acetessigsäure wird vom gesunden Organismus verbrannt[6]); bei größeren Mengen (10—12 g) erscheint ein Teil im Harn (Mensch, Hund), beim Hund tritt außerdem Aceton in der Exspirationsluft auf. Falls die Säure nicht verbrannt werden kann vom Organismus (Diabetes, Kohlehydratkarenz), wird sie entweder im Harn als solche ausgeschieden oder unter CO_2-Abspaltung in Aceton übergeführt[6]). Abspaltung von Aceton aus acetessigsauren Salzen durch Leberbrei, Blutserum und andern Organauszügen und Eiweißkörper (Globulin, Edestin, Casein usw.), ferner durch Amide (Formamid, Asparagin, nicht Harnstoff) und Ammonsalze[7]). Zersetzung von acetessigsaurem Natrium durch ein Leberenzym ohne Acetonbildung[8]). Durch Einwirkung von frischem Organbrei (Leber, Niere, Milz) wird Acetessigsäure zerstört, durch Blut in Aceton übergeführt[9]). Die Hydrolyse des Acetessigsäureesters durch Pankreassaft erfolgt weniger schnell als die Spaltung der entsprechenden Säureester ohne Ketogruppe[10]). Acetessigsäure in Dosen von 10 g (subcutan) werden vom Hund noch ohne Störung vertragen; beim Menschen per os bis 40 g wirkungslos[11]). Acetessigsaures Natrium in 8proz. Lösung intravenös injiziert (Hund, Katze) findet sich im Harn als l-/?-Oxybuttersäure[12]), ebenso findet die Reduktion nach Eingabe per os oder subcutan statt[13]). Überlebende normale Hundeleber vermag ebenfalls Acetessigsäure zu /?-Oxybuttersäure zu reduzieren[14]). Acetessigsäure verursacht bei Tieren (per os) starke Albuminurie[15]); sie ruft Säurevergiftung hervor und kommt daher für das Koma in Betracht[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Acetessigsäure ist ein in Wasser, Alkohol, Äther löslicher Sirup, der stark sauer reagiert. Bei 100° zerfällt die Säure in Aceton und CO_2, durch HNO_2 sofort in Nitrosoaceton und CO_2; Chlor oder Brom erzeugen in kalten, wässerigen Lösungen Chlor- resp. Bromaceton und CO_2.

$(CH_3COCH_2CO_2)_2Ba + H_2O$ (?), amorph, in H_2O löslich. — $(CH_3COCH_2CO_2)_2Cu - 2\,H_2O$, amorph.

Die beständigen Ester entstehen aus Essigester durch Natrium metallicum und Behandlung des Natriumsalzes mit Säuren: $2\,CH_3CO_2C_2H_5 + Na_2 \rightarrow CH_3CONaCH \cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2$; $CH_3CONaCHCO_2C_2H_5 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + CH_3CO_2Na$.

Methylester $CH_3C(OH)CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$[17]). Aus dem Äthylester durch Natriummethylat[18]). Siedep. 169—170°. Spez. Gewicht 1,0809 bei 15°. Wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt.

[1]) Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 168 [1897].
[2]) Embden u. Michaud, Biochem. Zeitschr. **13**, 262 [1908].
[3]) Embden u. Lattes, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 327 [1908].
[4]) Embden u. Wirth, Biochem. Zeitschr. **27**, 1 [1910].
[5]) Griesbach, Biochem. Zeitschr. **27**, 34 [1910].
[6]) Geelmuyden, Skand. Archiv f. Physiol. **11**, 97 [1900]. — Neubauer, Verhandl. d. Kongresses f. inn. Medizin **27**, 566 [1910].
[7]) Pollak, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 232 [1907].
[8]) Wakeman u. Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 373 [1909].
[9]) Embden u. Michaud, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 332 [1908].
[10]) Morel u. Terroine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 236 [1909].
[11]) Frerichs, Zeitschr. f. klin. Medizin **6**, 3 [1883].
[12]) Dakin, Journ. Amer. Med. Assoc. **54**, 1441 [1910]; Münch. med. Wochenschr. **57**, 1451 [1910].
[13]) Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1796 [1910].
[14]) Friedmann u. Maase, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1796 [1910]. — Blum, Münch. med. Wochenschr. **57**, 683 [1910]. — Wakeman u. Dakin, Journ. of biol. Chemistry **8**, 105 [1910].
[15]) Albertoni, Rivista di Chim. med. f. farm. **1**, 413 [1883].
[16]) Münzer u. Strasser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **32**, 372 [1893].
[17]) Brandes, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 454.
[18]) Komnenos, Monatshefte f. Chemie **31**, 687 [1910].

Äthylester $CH_3C(OH) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ [1]). Über die Acetessigestersynthese [2]). Bei — 80° noch flüssig. Siedep. 181° bei 754 mm; 71° bei 12—13 mm. Spez. Gewicht 1,0307 bei 16°; 1,0465 bei 0°. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Bildet zum Unterschiede von den übrigen Essigestern eine krystallinische Natriumbisulfitverbindung. Spaltet sich beim Kochen mit verdünntem Alkali oder Barytwasser, auch verdünnter H_2SO_4, in CO_2, Aceton, Alkohol, Methan und Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ („Ketonspaltung"), während beim Kochen mit konz. alkoholischer KOH 2 Mol. CH_3COOH entstehen („Säurespaltung") [3]). Kochen mit Natriumäthylat führt zu Mono- und Dialkylessigestern („Esterspaltung") [4]), bei 180° entstehen Aceton, Äthylacetat und CO_2. Natriumamalgam reduziert zu β-Oxybuttersäure. $KMnO_4$ oxydiert zu Essigsäure und Oxalsäure. Einwirkung von Acetylchlorid [5]). Verbindet sich mit Aldehyden, Phenolen, Hydrazinen unter Wasseraustritt. Viele Körper, die mit dem Ester selbst nicht reagieren, reagieren mit seinem Natriumsalz [6]). — $CH_3CO \cdot NaCH \cdot CO_2C_2H_5$ aus dem Ester und alkoholfreiem Natriumäthylat [7]). — Metallverbindungen des Esters [8]).

Amid $CH_3C(OH) : CH \cdot CO \cdot NH_2$. Bildet sich nach mehrwöchigem Stehen aus Acetessigester und 10proz. Ammoniak [9]). Schmelzp. 50°. Löslich in H_2O oder Alkohol, unlöslich in Äther.

Nitril $CH_3C(OH) : CH \cdot CN$. Siedep. 120—125° [10]).

Benzylester $CH_3C(OH) : CHCO_2CH_2C_6H_5$. Aus dem Äthylester und Benzylalkohol. Siedep. 162—164° bei 16 mm [11]).

Menthylester $CH_3C(OH) : CHCO_2C_{10}H_{19}$. Aus Menthol und Acetessigester bei 140 bis 150° [12]). Siedep. 145° bei 9 mm. $[\alpha]_D = -61$ bis 62° in 2proz. Benzollösung; $[\alpha]_D = -68{,}5°$ in 1,5proz. abs. Alkohol.

---

[1]) Conrad, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 214 [1877]. — Duisberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **213**, 137 [1882].

[2]) Hann u. Lapworth, Proc. Chem. Soc. **19**, 189 [1903]. — Freund u. Speyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2321 [1902]. — Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 694 [1905].

[3]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 276 [1878].

[4]) Dieckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2670 [1900]. — Dieckmann u. Kron, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1260 [1908].

[5]) Wedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **219**, 116 [1883].

[6]) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 349, 449 [1887].

[7]) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [7] **5**, 409 [1895]. — Harrow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 143 [1880]. — Vorländer u. v. Schilling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1876 [1899]. — Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1922, 2083 [1905].

[8]) Conrad, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 269 [1877].

[9]) Claisen u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 583 [1902].

[10]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1787 [1892].

[11]) Bacon u. Shaklee, Amer. Chem. Journ. **33**, 68 [1905].

[12]) Cohn u. Tauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 731 [1900]. — Lapworth u. Hann, Proc. Chem. Soc. **18**, 145 [1902].

B. Zweibasische Säuren (Dicarbonsäuren).

Von

Albrecht Thiele-Berlin.

Kohlendioxyd, Anhydrid der Kohlensäure.

Mol.-Gewicht 44,00.
Zusammensetzung: 27,27% C, 72,73% O.

$$CO_2 = C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}$$

Vorkommen: Als Bestandteil der Atmosphäre 0,029–0,036 Vol.-Proz. [1]); im Meerwasser in großen Mengen [2]); in Form von Carbonaten bildet die Kohlensäure einen Hauptbestandteil der Erdrinde; im Humusboden und der Ackererde [3]); in den Gasen der Vulkane [4]); entströmt an vielen Orten (Südpersien, Hundsgrotte bei Neapel) als solche der Erde [5]); in den Quell- und Brunnenwässern („Säuerlinge"); in Mineralien eingeschlossen [6]). In den Pflanzen als Resultat innerer Oxydation [7]); in der Exspirationsluft der Pflanzen und Tiere; in den Gasen der Gewebe, Sekrete und Exkrete; frei und gebunden im Blute [8]) und allen Gewebsflüssigkeiten; im normalen Harn frei und gebunden [9]); in den Knochen (als $CaCO_3$); (vgl. „Physiologische Eigenschaften").

Bildung: Bei Gärungs- und Fäulnisprozessen [10]), sowie im Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere [11]), siehe „Physiologische Eigenschaften". — Durch Oxydation von Kohlenstoff (Diamant, Graphit, Kohle) oder von Kohlenoxyd [12]); aus Kohlenstoff durch Wasserdampf in der Glühhitze [13]); aus SO_2 und CS_2 beim Überleiten über glühendes Kupfer oder beim Über-

[1]) Letts u. Blake, Scientific. Proc. of the Roy. Dublin Soc. [N. S.] **9**, II, 105 [1900]. — Brown u. Escombe, Proc. Roy. Soc. **76** B, 118 [1905]. — Stevenson, Chem. Centralbl. **1905**. I, 401; **1906**, I, 813. — Henriet u. Bonyssy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 977 [1908].

[2]) Jacobsen, Jahresber. d. Chemie **1876**, 214; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1793 [1876]. — Tarnoë, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 44 [1879].

[3]) Wollny, Landw. Versuchsstationen **25**, 373 [1878]; **36**, 197 [1889]. — Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildung. Heidelberg 1897. — Müller, Chem. Centralbl. **1889**, II, 947.

[4]) Franco, Annales de Chim. et de Phys. [4] **30**, 780 [1873].

[5]) Winklehner, Chem. Centralbl. **1892**, II, 750.

[6]) Hartley, Journ. Chem. Soc. **30**, II, 237 [1876]. — Karpinskiy, Jahresber. d. Chemie **1882**, 1519. — Vaubel, Chem.-Ztg. **33**, 1121 [1909]. — Sacher, Chem.-Ztg. **33**, 1168 [1909].

[7]) Berthelot u. André, Jahresber. d. Chemie **1885**, 1789; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 24 [1885].

[8]) Brande, Berzelius' Jahresber. **1**, 124 [1822]. — Gmelin, Tiemann, Mitscherlich, Berzelius' Jahresber. **15**, 447 [1836]. — Bert, Jahresber. d. Chemie **1878**, 995; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 628 [1878].

[9]) Planer, Zeitschr. d. Gesellschaft Wiener Ärzte **1859**, 465. — Ewald, Du Bois-Reymonds Archiv f. Physiol. **1873**, 1. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **2**, 165 [1869].

[10]) Thenard, Jahresber. d. Chemie **1873**, 118.

[11]) Cothupe, Berzelius' Jahresber. **20**, 558 [1841]. — Liebig, Berzelius' Jahresber. **23**, 602 [1844]. — Brunner u. Valentin, Berzelius' Jahresber. **24**, 663 [1845].

[12]) Bunsen, Jahresber. d. Chemie **1867**, 39; Poggend. Annalen d. Physik **131**, 161 [1867].

[13]) Naumann u. Pistor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1647, 2724, 2894 [1885]. — Long, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 288 [1878].

leiten von SO_2 über Kohle bei hoher Temperatur[1]; aus kohlensauren Salzen durch Dissoziation bei hoher Temperatur oder durch Einwirkung von Wasser[2] oder Säuren[3]; aus Lösungen von Si-, Zn-, Bi-, Th-Verbindungen[4]. Aus organischen Verbindungen durch Spaltungs- oder Oxydationsprozesse. — Das Hydrat der Kohlensäure $CO(OH)_2$ bildet sich, wenn CO_2 bei Gegenwart von H_2O bei 0° durch Druck fast verflüssigt und dann der Druck plötzlich aufgehoben wird[5].

Darstellung: Kohlendioxyd wird durch Zersetzung von Carbonaten (Kreide, Marmor, Magnesit u. a.) entweder durch Glühen oder Einwirkung von Mineralsäuren dargestellt[6]. Gewinnung aus Verbrennungsgasen[7]. Darstellung aus CO[8]. Gereinigt wird das Gas durch Waschen mit H_2O, $NaHCO_3$, $KMnO_4$ je nach den Umständen, auch durch Überleiten über Holzkohle[9]. Darstellung von reinem CO_2[10].

Nachweis: Kohlendioxyd trübt beim Durchleiten Kalk- und Barytwasser; aus den Carbonaten oder wässeriger Löung wird es durch stärkere Säuren unter Aufbrausen ausgetrieben. Von andern durch Kalilauge absorbierbaren Gasen unterscheidet es sich durch seine Geruchlosigkeit.

Bestimmung: Bestimmung der Kohlensäure in Gas und Luft. Volumetrische Methoden bei hohem CO_2-Gehalt in großen Gasmengen nach Bunsen-Geppert[11], nach Petterson[12], nach Hempel[12]; bei geringem CO_2-Gehalt in großen[13] und in kleinen Gasmengen[14]; nach dem Thermometerprinzip[15]. Die Bestimmung durch die Barytmethode beruht auf Absorption der CO_2 durch Barythydratlösung und maßanalytische Feststellung des Bariumüberschusses[16]. Minimetrische Betsimmung der CO_2 in der Luft[17]. Bestimmung der CO_2 in Gemischen mit andern, auch durch Alkali absorbierbaren Gasen (Cl, H_2S)[18]. Bestimmung im Elektrolytchlor[19]. Elektrometrische Bestimmung[20]. Bestimmung durch den Autolysator[21]. Kaliapparate[22].

---

[1]) Eilsart, Chem. News **52**, 183 [1885].

[2]) Isambert, Jahresber. d. Chemie **1878**, 124; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 383 [1878]. — Rose, Jahresber. d. Chemie **1851**, 300; **1852**, 305; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 215 [1852]; Journ. f. prakt. Chemie **53**, 114 [1851]; **55**, 295, 458 [1852].

[3]) Bischof, Jahresber. d. Chemie **1850**, 790.

[4]) Ramsay, Amer. Chem. Journ. **42**, 150 [1909].

[5]) Wroblewski, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 398 [1882]; Jahresber. d. Chemie **1882**, 73, 251; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **49**, 212 [1859]. - Bunsen, Jahresber. d. Chemie **1885**, 66; Poggend. Annalen d. Physik [2] **24**, 321 [1885].

[6]) Westphal, D. R. P. 116 674 [1899]. — Schmatolla, Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 1284. — Westmann, D. R. P. 130 258 [1900]. — Wültze, D. R. P. 166 152 [1903].

[7]) Nitrogen-Gesellschaft, D. R. P. 215 608 [1908].

[8]) Wultze, D. R. P. 166 152 [1903].

[9]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 125 [1858]. — Förster, Jahresber. d. Chemie **1879**, 1107.

[10]) Luhmann u. Schütz, D. R. P. 138 386 [1901]. — Bradley u. Hale, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1090 [1908]. — Reinsch, Jahresber. d. Chemie **1863**, 145. — Bornträger, Chem. Centralbl. **1890**, I, 973; Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 140 [1890].

[11]) Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877.

[12]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **3**, 600.

[13]) Petterson u. Palmqvist, Zeitschr. f. analyt. Chemie **25**, 467 [1896]. — Hempel, Gasanalyse. S. 308. — Sondén u. Tigerstedt, Skand. Archiv f. Physiol., 6. Sonderabdruck, S. 16 [1895].

[14]) Geppert, Gasanalyse. 1885. S. 70. — Tobiesen, Skand. Archiv f. Physiol. **6**, 273 [1895]. — Haldane, Journ. of Hyg. **6**, 74 [1906].

[15]) Durig, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1903**, Suppl. 220.

[16]) Saussure, Poggend. Annalen d. Physik **19**, 391 [1830]. — Hesse, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin [N. F.] **31**, 2 [1879]. — Warburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 261 [1909]. — Walker, Journ. Chem. Soc. **77**, 1110 [1900]. — Henriet u. Bonyssy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1100 [1908].

[17]) Davies u. Mc Lellan, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 232 [1909].

[18]) Lunge u. Rittener, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1849 [1906]; **21**, 833 [1908]. — Noll. Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 640, 1455 [1908].

[19]) Philosophoff, Chem.-Ztg. **31**, 1256 [1907].

[20]) Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 185 [1905].

[21]) Strache, Chem. Centralbl. **1908**, II, 635.

[22]) Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 237 [1909]. — Stoltzenberg, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 305 [1909].

Bestimmung der CO_2 in Flüssigkeiten. Gewinnung von Wasserproben[1]); Bestimmung der Gesamtkohlensäure im Süßwasser durch Baryt und Zurücktitration mit HCl[2]); im Süß- oder Salzwasser durch Auskochen mit verdünnter H_2SO_4 und Auffangen in Natronkalkröhren, Kaliapparat oder titriertem Barytwasser[3]); CO_2-Bestimmung neben Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung im Seewasser[4]); Apparate[5]). Bestimmung der freien und halbgebundenen CO_2 in Wässern durch Baryt und Zurücktitration mit $^1/_{10}$n-H_2SO_4[6]); durch Rosolsäure[7]); durch Titration mit NaOH (0,0909proz.)[8]); durch Titration mit Kalkwasser[9]). Bestimmung der gebundenen CO_2 in Wässern bei Abwesenheit anderer Säuren durch Titration mit $^1/_{10}$n-H_2SO_4 (Indicator: Methylorange)[7]), oder durch die Gewichtsverlust- oder Gewichtszunahmemethode[7]). Bestimmung der CO_2-Tension des Wassers[10]). Bestimmung der CO_2 in der Milch[11]), im Bier[12]), in medizinischen Wässern[13]).

Bestimmung der CO_2 in Carbonaten indirekt durch die Natriumwolframatschmelze[14]), durch die Natriummetaphosphatschmelze[15]); gewichtsanalytisch durch Entwicklung der CO_2 durch konz. H_2SO_4 und Auffangen in Natronkalkröhren[14]). Bestimmung in Glühaschen durch Absorption in KOH[16]). Bestimmung der Carbonate bei Gegenwart von Nitriten, Sulfiden, Sulfiten mittels $K_2Cr_2O_7$[17]).

Bestimmung der in den Pflanzen gebildeten Kohlensäure, Barytmethode[18]); der in den Schimmelpilzen, Algen, keimenden Samen gebildeten CO_2[18]). Bestimmung der Gärkraft des Hefepreßsaftes[19]). Bestimmung der bei der alkoholischen Gärung entwickelten CO_2[20]). Gleichzeitige Bestimmung der von den Pflanzen abgeschiedenen CO_2 und des absorbierten Sauerstoffs, gasometrische Methode[18]). Bestimmung der bei der anaeroben Atmung der Pflanzen gebildeten CO_2[21]). Bestimmung der in erfrorenen Pflanzen produzierten CO_2[19])[22]).

Bestimmung der im Tierkörper präexistierenden CO_2 durch künstliche Durchblutung ganzer, überlebender Organe oder des ganzen Tierkörpers[23]), durch Untersuchung fragmentierter Gewebe[23]), durch Bestimmung der in den Geweben präformierten CO_2[23])[24]). CO_2-

---

[1]) Pharmaz. Kalender von Arends. Berlin 1908. — Müller, Berichte d. biol. Station Plön **10**, 189 [1903].

[2]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 1073. — Seyler, Chem. News **70**, 104 [1894]. — Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Chemie **45**, 473 [1906].

[3]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 1074. — Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 735 [1904].

[4]) Petterson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1402 [1890]. — Ruppin, Wissenschaftliche Meeresuntersuchung, Abt. Kiel [N. F.] **7**, 137 [1903/06].

[5]) Vernon, Journ. of Physiol. **19**, 18 [1896]. — Knudsen, The Danisca Ingolf Expedition. **1**, Teil I [1899]. — Haldane, Journ. of Physiol. **22**, 465 [1898].

[6]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 622.

[7]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 621.

[8]) Emmerich u. Trillich, Anleitungen zu hygienischen Untersuchungen. 1902. S. 120. — Bitter, Hyg. Rundschau **19**, 633 [1909].

[9]) Tillmans u. Heublein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **20**, 617 [1910].

[10]) Winterstein, Archiv f. d. ges. Physiol. **125**, 73 [1908].

[11]) Barillé, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **30**, 452 [1909].

[12]) Bode, Wochenschr. f. Brauerei **21**, 510 [1904].

[13]) Aurelj, Bolletino Chim. Farmac. **48**, 677 [1909].

[14]) Jannasch, Chem. Centralbl. **1908**, I, 410. — Pozzi-Escot, Chem. Centralbl. **1909**, I, 400.

[15]) Lutz u. Tschischikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 1274 [1904].

[16]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **1**, 423.

[17]) Marle, Journ. Chem. Soc. **95**, 1491 [1909].

[18]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 480ff.

[19]) E. u. H. Buchner u. Hahn, Die Zymasegärung. München-Berlin 1903. S. 180.

[20]) Jodbauer, Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind. **1888**, 308, 313, 346. — Weidenkaff, Chem.-Ztg. **1908**, 316. — Lohnstein, Münch. med. Wochenschr. **1899**, Nr. 50. — Iwanow, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **24**, 429 [1909].

[21]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 504. — Kostytschew, Jahrbuch f. wissensch. Botanik **40**, 563 [1904].

[22]) Palladin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 407 [1906]. — Nabokich, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 324 [1908].

[23]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **3**, 474ff.

[24]) Stintzing, Archiv f. d. ges. Physiol. **20**, 189 [1879]. — Hermann, Untersuchungen über den Stoffwechsel der Muskeln. Berlin 1867.

Bestimmung bei der Autolyse[1]). Bestimmung im Blut, Differenzmethode[2]). Bestimmung im Harn mittels Durchleitens von Luft[3]); indirekt[4]).

Physiologische Eigenschaften: Über die Assimilation des Kohlenstoffs[5]). Aus CO_2 und H_2O baut die assimilierende Pflanze organische, sauerstoffärmere Stoffe auf, wobei der Überschuß an Sauerstoff frei wird und in molekularer Form als Gas entweicht: $6\,CO_2 + 2\,H_2O = 6\,H_2CO_3 = C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$. Die CO_2-Assimilation wird vermittelt durch den Chlorophyllfarbstoff, welcher die Überführung der Lichtenergie in die Reaktionskomponenten bewirkt, doch auch etiolierte, nicht grüne Pflanzen besitzen Assimilationsvermögen[6]), während andererseits grün gefärbte Fruchtknoten (von Ornithogalum arabic.) keines besitzen[7]). Im Gegensatz zur Atmung bedingt die Assimilation der CO_2 eine Bindung von Energie, endotherme Reaktion. Der CO_2-Gehalt der Atmosphäre ist die einzige in Betracht kommende Kohlenstoffquelle der Pflanzen[8]) (3 Vol. CO_2 kommen auf 100 Vol. Luft). Die Assimilationsgröße wird bestimmt durch Lichtintensität, Blattemperatur und CO_2-Gehalt der Luft[9]). Steigerung des CO_2-Druckes bedingt Zunahme der Assimilationsgeschwindigkeit[10]). Beeinflussung der Assimilation durch den Partialdruck der CO_2 bei künstlicher Beleuchtung[11]). Steigerung des CO_2-Gehaltes des Bodens hat keine Ertragsvermehrung der Pflanzen zur Folge[12]). Grüne Pflanzen entwickeln sich auch bei Abwesenheit von CO_2 in einem Amide enthaltenden Nährboden[13]). CO_2-Transport durch die Blätter[14]). Einwirkung von CO_2 auf das latente Leben getrockneter Samen[15]). Störung der Protoplasmaströmung durch CO_2[16]). CO_2 wirkt deprimierend auf den H_2O-Stoffwechsel der Pflanze[17]). Über den hemmenden Einfluß auf das Wachstum durch CO_2[18]); Einfluß auf den Geotropismus der Ranke von Pisum sativum[19]). Das Temperaturoptimum der CO_2-Assimilation liegt zwischen 20—30°[9]), doch sind die Temperaturgrenzen sehr verschieden[20]). Wasser ist an der Reaktion beteiligt und notwendig. Quantitative Bestimmung der CO_2-Assimilation und Blattemperatur bei natürlicher Beleuchtung[9]). Auch Sauerstoffgegenwart ist nötig bei der Assimilation[21]). Während bei den Landpflanzen die Spaltöffnungen der Blattunterseite die CO_2 aufnehmen, sind bei submersen Blättern

---

[1]) Magnus-Levy, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 261 [1902].

[2]) Bacroft, Journ. of Physiol. **37**, 12 [1908]. — Dibbelt, Chem. Centralbl. **1909**, I, 49.

[3]) Wurster u. Schmidt, Centralbl. f. Physiol. **1**, 422 [1887]. — Lieblein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 77 [1894].

[4]) Lieblein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 75, 77 [1894].

[5]) H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1909. **3**, 109. — Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. **1**, 409. — Meldola, Journ. Chem. Soc. **89**, 749 [1906].

[6]) Engelmann, Botan. Ztg. **39** [1881]. — Josopait, Diss. Basel 1900. — Kohl, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, 222 [1906].

[7]) Friedel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1092 [1906].

[8]) Ingenhousz, Experiments upon Vegetables. London 1879. — De Saussure, Recherches chimiques sur le végétation. Paris 1804. — Hansen, Arbeiten a. d. Botan. Inst. zu Würzburg **2**, 537 [1882].

[9]) Blackman u. Matthaei, Proc. Roy. Soc. **76**, 402 [1905]. — Brown u. Escombe, Proc. Roy. Soc. **76**, 29 [1905]. — Cloez u. Gratiolet, Journ. f. prakt. Chemie **52**, 275 [1851]. — Lubimenko, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 609 [1906].

[10]) Demoussy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 325 [1903]; **138**, 291 [1904]; **139**, 883 [1904].

[11]) Kreusler, Landw. Jahrbücher **1885**; Jahresber. d. Chemie **1886**, 2099; Landw. Versuchsstationen **32**, 403 [1885]. — Godlewski, Arbeiten a. d. Botan. Inst. zu Würzburg **1**, 243 [1873]. — Treboux, Flora **92** [1903]. — Pantanelli, Jahrb. f. wissensch. Botanik **39** [1904]. — Linossier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 820 [1889]. — Kniep u. Minder, Zeitschr. f. Botanik **1**, 619 [1909].

[12]) Mitscherlich, Landw. Jahrbücher **39**, 157 [1909].

[13]) Lefèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 664, 834 [1905].

[14]) Zijlstra, Koningl. Akad. v. Wetensch. **17**, 592 [1909].

[15]) Becquerel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 843 [1906].

[16]) Lapriore, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 571 [1895].

[17]) Kosaroft, Botan. Centralbl. **83**, 138 [1900].

[18]) Chapin, Flora **1902**, Erg.-Bd. S. 348.

[19]) Drabble u. Lake, Proc. Roy. Soc. **76** B, 351 [1905].

[20]) Matthaei, Proc. Roy. Soc. **72**, 350 [1903]. — Kanitz, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 689 [1905].

[21]) Liro, Ann. Acad. Sc. fennicae **1908**.

die Epidermiszellwände die Eintrittspforten; diese holen ihren CO_2-Vorrat direkt aus dem Wasser. Assimilation der CO_2 der Bicarbonate durch submerse Wasserpflanzen[1]). CO_2-Assimilation durch Pflanzen in natürlichen Gewässern[2]). Fremdstoffe (Neutralsalze, Protoplasma- oder Enzymgifte) schädigen die Assimilationstätigkeit[3]), sehr verdünnte Säuren (0,0001-n), $CHCl_3$ (0,6%), Äther (4—7%) erhöhen ihre Geschwindigkeit[4]). Metabolische und katabolische Auffassung der CO_2-Assimilation[5]).

Als Muttersubstanzen der photochemischen Synthese kommen außer CO_2 und H_2O vielleicht die Pflanzensäuren in Betracht, so geht Äpfelsäure im Licht wie im Dunkeln in Fettpflanzen durch Oxydation in Zucker und CO_2 über[6]). Bei guter Belichtung und nicht zu hoher Temperatur kann alles erzeugte CO_2 unmittelbar der Assimilation anheimfallen, die Pflanze gibt dann nur Sauerstoff ab; im Dunkeln und bei steigender Temperatur kann aber die Atmung gegenüber der CO_2-Assimilation so gesteigert werden, daß nur CO_2 entweicht[7]). Ob reines CO durch Pflanzen assimiliert werden kann, ist zweifelhaft[8]); Ameisensäure dagegen ist geeignet (Usher und Priestley); CO_2 Bildung aus Ameisensäure durch ultraviolette Strahlen[9]).

Die CO_2-Assimilation muß ein Reduktionsprozeß sein. Elektrolyse der CO_2 führt zu Ameisensäure, durch Magnesium weiter zu Formaldehyd[10]); durch Magnesium wird $CO_2 + H_2O$ direkt zu Formaldehyd reduziert[10]); photochemische Reduktion der CO_2 bei Uranylacetatgegenwart[11]); die Reduktion der $CO_2 + H_2$ oder CO durch stille elektrische Entladung kommt hier nicht in Frage[12]); zu Formaldehyd durch ultraviolettes Licht[13]). Auch in der Pflanze ist wahrscheinlich die Reduktion der CO_2 eine Wirkung des basischen Metalles Magnesium[14]). Wirkung der verschiedenen Spektralfarben und der Intensität der Bestrahlung auf die CO_2-Zerlegung in den Pflanzen[15]). Daß Chlorophyll auch außerhalb der Pflanzenzelle CO_2 zu reduzieren vermag[16]), ist als unrichtig bewiesen, insofern die Aldehydbildung unabhängig von der Gegenwart der CO_2 bei diesen Versuchen ist[17]). Es ist chemisch wohl möglich, daß die an und für sich schwer reduzierbare Kohlensäure im Zusammenhang mit einem größeren Molekularkomplex, z. B. Chlorophyll oder Aminokörpern, leichter reduzierbar ist; Bindung von CO_2 an Aminokörper[18]). Nach der Hypothese von v. Baeyer[19]) ist Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt (vgl. „Formaldehyd", physiologische Eigenschaften) und hieraus

---

[1]) Angelstein, Diss. Halle 1910. S. 37.

[2]) Nathanson, Bericht d. Kgl. Sächs. Gesellschaft d. Wissensch., mathem.-physikal. Kl. **59**, 211 [1907]. — Charpentier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 671 [1902].

[3]) Jacobi, Flora **1899**, 289. — Stahl, Botan. Ztg. **1894**, 135. — Treboux, Flora **92**, 49 [1903]. — Ewart, Journ. Linn. Soc. **31**, 364 [1896]. — Detmer, Landw. Jahrbücher **11**, 228 [1882]. — Bonnier u. Mangin, Annales sc. nat. [7] **3** [1886].

[4]) Kegel, Justs Jahrbücher **1905**.

[5]) Kassowitz, Naturwissensch. Rundschau **20**, 417 [1905].

[6]) Gerber, Inaug.-Diss. Paris 1897. — Treboux, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 432 [1905]. — A. Mayer, Landw. Versuchsstationen **51**, 339 [1899]. — Aubert, Revue génér. de Botan. **1892**.

[7]) De Vries, Botan. Ztg. **1884**, 42.

[8]) Richards u. Mac Dougal, Bulletin Torr. Bot. Club **31**, 57 [1904]. — Dagegen: Bottomley u. Jackson, Proc. Roy. Soc. **72**, 130 [1903]. — Kraschéninnikoff, Revue génér. de Botan. **21**, 177 [1909].

[9]) Thiele u. Wolf, Chem. Centralbl. **1907**, I, 492.

[10]) Fenton, Journ. Chem. Soc. **91**, 687 [1907].

[11]) Bach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1145 [1893]. — Usher u. Priestley, Proc. Roy. Soc. **77**, 369 [1906]. — Dagegen: Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3411 [1904].

[12]) Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 745 [1905]; **12**, 282 [1906].

[13]) Stoklasa u. Zdobnicky, Chem.-Ztg. **34**, 945 [1910]. — Biochem. Zeitschr. **30**, 432 [1911].

[14]) Willstätter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 48 [1906].

[15]) Pfeffer, Jahresber. d. Chemie **1873**, 167; **1877**, 186; Poggend. Annalen d. Physik **148**, 86 [1873]. — Timiriazeff, Chem. Centralbl. **1889**, II, 694; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 379 [1889]. — Dehérain u. Demoussy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 274 [1902].

[16]) Usher u. Priestley, Proc. Roy. Soc. **78**, 318 [1906]. — Regnard, Jahresber. d. Chemie **1885**, 1797; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 1293 [1885].

[17]) Euler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 122 [1909]. — Ewart, Proc. Roy. Soc. **80** B, 30 [1908].

[18]) Siegfried, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 252 [1905]; **54**, 423, 437 [1908].

[19]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 63 [1870].

entsteht Zucker (Glucose). Nun liefern 2 Mol. CH_2O Glykolaldehyd, dieses geht mit Dioxyaceton in d, l-Arabinoketose über[1]); Glycerinaldehyd und Dioxyaceton geben α-Acrose[2]); aus CO_2 und nascierendem H_2 entsteht durch Einwirkung von ultraviolettem Licht CH_2O, daraus durch KOH Zucker[3]). Aufbau und Abbau des Zuckers in der Natur[4]). Ferner vertragen die Pflanzen eine Konzentration von 0,0005 proz. freiem CH_2O, Elodea sogar 0,001%, bilden aber weder im Lichte noch im Dunkeln Stärke daraus[5]). Dagegen bildet Spirogyren aus CH_2O oder Natriumoxymethylsulfonat (auch im Dunkeln) Stärke[6]). Außer dem CH_2O käme Oxalsäure als erstes Assimilationsprodukt in Betracht[7]).

Über die Atmung der Pflanzen[8]). Als Atmung sind solche Oxydationen bzw. mit teilweiser Oxydation verbundenen respiratorischen Spaltungen (speziell CO_2-Spaltungen) aufzufassen, die unter Entwicklung von Energie verlaufen und dadurch der Pflanze zur Unterhaltung anderer Lebensäußerungen dienen können. Gewöhnliche Atmung, intramolekulare Atmung, alkoholische Gärung. Die CO_2-Atmung (Dissimilation) ist mit dem Abbau C-haltiger Stoffe verbunden. Die CO_2-Produktion ist mit der Sauerstoffabgabe verknüpft; der respiratorische Quotient $CO_2 : O$ ist nicht immer = 1[9]); CO_2-Produktion keimender und ruhender Samen[10]). Stärkere als 4—8 proz. CO_2-Konzentrationen hemmen im Dunkeln die Atmung, im Lichte kann diese Hemmung teilweise aufgehoben werden, so daß noch 10% CO_2 unschädlich sein können[11]). Der Respirationsquotient bleibt bei 40% CO_2-Gehalt noch unverändert[12]). Reine CO_2 hebt die Respiration nicht auf, wohl aber die Assimilation[13]). CO_2 wirkt deprimierend auf die Aufnahme und Abgabe von H_2O der Pflanze[14]). Der Partialdruck des Sauerstoffs ist von geringem Einfluß; bei fleischigen Früchten findet bei vermehrtem Sauerstoffdruck eine Verminderung des respiratorischen Quotienten statt[15]). Durch mechanischen Druck wird die Atmung gehemmt[16]). H_2O-Umgebung veranlaßt ein Sinken der CO_2-Ausscheidung[17]). In eingetrockneten Pflanzenteilen ist die Atmung minimal; die Stärke der CO_2-Entwicklung wächst mit dem Wassergehalte keimender Gerstenkörner[18]) und mit dem Eiweißgehalt[19]). Die Atmung wächst mit der Temperatur bis zu einem gewissen Grade; bei lebenden Pflanzen findet CO_2-Produktion bis unter 0° statt; bei +50° gibt Elodea noch CO_2 ab und nimmt Sauerstoff auf[20]); das Temperaturoptimum wechselt mit dem Stärkegehalt[21]). Reizmittel sind geringe Mengen teils anorganischer Elektrolyte und Gifte, teils organischer Stoffe (Chininchlorhydrat)[22]); Äthernarkose stimuliert die CO_2-Produktion[23]), nicht nach Erfrieren der

[1]) Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 45 [1906].

[2]) Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 270 [1888]; **22**, 475 [1889]; **34**, 51 [1901]. — E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 100, 359 [1889]; **23**, 2128 [1890]; Journ. Chem. Soc. **91**, 1749 [1907].

[3]) Stoklasa u. Zdobnicky, Chem.-Ztg. **34**, 945 [1910]. — Biochem. Zeitschr. **30**, 432 [1911].

[4]) Löb, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 117 [1907].

[5]) Treboux, Flora **42**, 73 [1903]. — Biochem. Zeitschr. **30**, 432 [1911].

[6]) Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **125**, 467 [1908].

[7]) Baur, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 683 [1908]. — Inghilleri, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 105 [1911].

[8]) H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Braunschweig 1909. **3**, 158. — Palladin, Biochem. Zeitschr. **18**, 151 [1909].

[9]) De Saussure, Recherches chimiques sur le végétation. Paris 1804. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 100, 697 [1894]. — Dehérain u. Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 1234 [1885].

[10]) Garreau, Annales Sc. nat. bot. **1851** [1852]. — Kolkwitz, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 285 [1901].

[11]) Godlewski, Arbeiten a. d. Botan. Inst. zu Würzburg **1**, 243 [1873].

[12]) Dehérain u. Maquenne, Annales agronom. **12** [1886]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 1020 [1885]; **103**, 167 [1886].

[13]) Dubois, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **53**, 956 [1901].

[14]) Kosaroft, Botan. Centralbl. **83**, 138 [1900].

[15]) Gerber, Compt. rend. de la Soc. de biol. **55** [1903].

[16]) Lewin, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 100 [1905].

[17]) Palladin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 407 [1906].

[18]) Kolkwitz, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 285 [1901].

[19]) Hoffmann u. Sokolowski, Wochenschr. f. Brauerei **27**, 469 [1910].

[20]) Schützenberger u. Quinquand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127** [1898].

[21]) Kuyper, Koningl. Akad. v. Wetensch. **18**, 201 [1909].

[22]) Morkowin, Revue génér. de Botan. **17** [1906]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **21**, 72 [1903]. — Iwanoff, Biochem. Zeitschr. **25**, 171 [1910].

[23]) Eleving, Öfv. Finska Vet.-Soc. **1886**.

Pflanzen[1]): schädliche Nachwirkung der Narkose[2]). Salzwirkung auf die Atmung[3]). Verletzte Pflanzenteile atmen intensiver[4]), jedoch nicht nach Erfrieren[5]). CO_2-Produktion erfrorener Pflanzen ist ein enzymatischer Prozeß[6]). CO_2-Produktion der Pflanzen nach Behandlung mit überhitztem Wasserdampf[6])[7]). Abtöten der Pflanzen durch flüssige CO_2[6]). CO_2-Produktion aus toten Pflanzenteilen[6]). Die Nahrung der Pflanze ist auf ihre Atmung von Einfluß[8]).

Da die anaerobe (intramolekulare) CO_2-Abgabe bei höheren Pflanzen (wie bei der alkoholischen Gärung) oft von Alkoholbildung begleitet ist, hat man die beiden Vorgänge für identisch gehalten[9]), doch ist auch anaerobe CO_2-Produktion bei lebenden Pflanzen ohne Alkoholbildung konstatiert[10]), so daß diese Atmung nur dann vom chemischen Standpunkte aus als eine Zymasegärung betrachtet werden kann, wenn ihr Material Zucker ist[10]). — Sauerstoffatmung (aerobe) der Pflanzen; bei dieser findet keine Alkoholbildung statt[11]). — „Reizkohlensäure" tritt bei lebenden Pflanzen durch Verletzung oder chemische Einflüsse auf, beschleunigte Atmung[12]). — Bei der primären Dissimilation im Pflanzenkörper spielt nicht nur die Zymasespaltung des Zuckers eine Rolle, sondern auch das Fett, weniger die Eiweißkörper, kommt in Betracht. Pflanzensäuren als Atmungsmaterial (Äpfelsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Mesoxalsäure, Glyoxylsäure, Ameisensäure)[13]); sie sind wahrscheinlich nicht Zwischenprodukte bei der C-Assimilation, sondern eine Stufe des oxydativen Abbaues von Zucker. Reduktionsprozesse bei der Atmung der Pflanzen[14]). Im Lichte nimmt der Säuregehalt ab teils wegen der besseren Sauerstoffversorgung, teils wegen der photochemischen katalysierenden Wirkung der Sonnenstrahlen auf die Spaltung der Säuren[15]), im Dunkeln dagegen vermehrt sich der Säuregehalt; die in irgendeinem Augenblick bei einer Fettpflanze zu findende Säuremenge ist als Differenz zwischen den jeweilig herrschenden Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten der Säuren aufzufassen[16]). CO_2-Produktion in keimenden Ricinussamen aus albuminoiden Substanzen durch Hydrolyse[17]).

Bildung der Kohlensäure bei Atmungs-, Gärungs- und Fäulnisprozessen durch niedere Organismen[18]). Die Quellen der CO_2-Entwicklung im Ackerboden liegen sowohl im Atmungsprozesse der Organismen wie in dem des Wurzelsystems[19]). CO_2 bildet sich als

[1]) Palladin, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, 97 [1906].

[2]) Schröder, Jahrb. f. wissensch. Botanik **44** [1909].

[3]) Zaleski u. Reinhard, Biochem. Zeitschr. **27**, 450 [1910]. — Reinhard, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **28**, 451 [1910].

[4]) Stich, Flora **1884**, 74.

[5]) Krassnosselsky, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 142 [1905]. — Smirnoff, Revue génér. de Botan. **15**, 26 [1903].

[6]) Nabokich, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 324, 326 [1908].

[7]) Breustein, Diss. Kiel 1887.

[8]) Palladin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 407 [1906].

[9]) Pfeffer, Landw. Jahrbücher **7** [1878]. — Mazé, Annales de l'Inst. Pasteur **14**, 350 [1900]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1608 [1899]. — Stoklasa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 303 [1906/07]. — Godlewski, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1655. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1366 [1899].

[10]) Palladin, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 240 [1905]; **24**, 97 [1906]. — Palladin u. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 214 [1906]. — Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **25**, 188 [1907]; **26**, 167 [1908].

[11]) Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 167 [1908]; Biochem. Zeitschr. **15**, 164 [1908/09]. — Boysen u. Jensen, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 666 [1908].

[12]) Palladin, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 240 [1905]. — Krassnosselsky, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 142 [1905]. — Tscherniajew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 207 [1905].

[13]) Euler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 122 [1909]. — Shorey, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 45 [1899]. — Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 1 [1909]. — Lieben, Monatshefte f. Chemie **19**, 333 [1898].

[14]) Zaleski, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **28**, 319 [1910].

[15]) Puriewitsch, Botan. Centralbl. **58**, 368 [1894]. — Mayer, Landw. Versuchsstationen **51**, 336 [1899]. — Gerber, Annales Sc. nat. bot. **4**, 153 [1897].

[16]) de Vries, Botan. Ztg. **42** [1884].

[17]) Urbain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 606 [1904].

[18]) Lafar, Handb. d. techn. Mykol. Jena 1904—1908.

[19]) Stoklasa, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **14**, 723 [1905].

Endprodukt der Zersetzung in Böden[1]); bildet sich stets bei der Fäulnis von Eiweißstoffen[2]); Ammoniumcarbonat aus peptonhaltigen Nährböden durch Bac. praepollens[3]); bei der Zersetzung schwefelhaltiger Substanzen durch Bakterien[4]); aus Pferdemist durch Bakterien[5]); bei der natürlichen Wasserrotte des Flachses[6]); bei der Selbsterhitzung des Heus[7]). CO_2-Produktion bei der Stickstoffassimilation niederer Organismen[8]), durch Enzyme (Carbonasen) taus Bakterien[9]). Oxydation von Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 und H_2O durch Azotobacter[10]). CO_2-Bildung durch Bakterien: aus Kohlehydraten bei der alkoholischen Gärung $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$ neben Glycerin und Bernsteinsäure[11]); bei der Milchsäuregärung aus Kohlehydraten durch Bact. lactis aerogenes[12]); bei der Buttersäuregärung aus stärkehaltigen Substanzen[13]) und Kohlehydraten[14]); bei der Cellulosegärung[15]) und aus andern Kohlehydraten durch Darmbakterien[16]); bei der Krappgärung[17]); bei der Vergärung der Harnsäure[18]); aus Kohlehydraten durch Bac. Plectridium pectinovorum[19]); aus Äpfelsäure durch Bact. lactis aerogenes[20]); CO_2-Produktion durch Preßsaft und Acetondauerpräparate[21]).

Assimilation der CO_2 durch Bakterien[22]), durch Thionsäurebakterien[23]); Nitratmikroben können ihre Kohlenstoffnahrung nur aus freier bzw. halbgebundener CO_2 decken[24]).

---

[1]) Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildung. Heidelberg 1897.

[2]) Hüfner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **11**, 43 [1875]. — Bovet, Annales de Microgr. **2**, 322 [1890]. — Nencki u. Sieber, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **98**, Abt. IIb, 417 [1889].

[3]) Maasen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 500 [1899].

[4]) Murray u. Irvine, Transact. of the Royal Soc. of Edinburgh **37**, 496 [1893].

[5]) Severin, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **3**, 628 [1897]; **7**, 369 [1901]; **13**, 616 [1904].

[6]) Hodges, Dinglers Polytechn. Journ. **142**, 306 [1856].

[7]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1869 [1897]. — Boekhout u. de Vries, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **12**, 675 [1904]; [2] **15**, 568 [1906].

[8]) Saida, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 107 [1901]. — Winogradsky, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1385 [1893]; **118**, 353 [1894]; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **9**, 43 [1902].

[9]) Palladin, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 240 [1905]; **24**, 97 [1906]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 407 [1906].

[10]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **7**, 561 [1901].

[11]) Saussure, Gilberts Annalen **29**, 118, 268 [1808]. — Lechartier u. Bellamy, Jahresber. d. Chemie **1869**, 1097; **1874**, 950. — Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1872**, 852. — Müntz, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 138 [1879]. — Buchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 568 [1898]. — Lindet u. Marsais, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 1223 [1904].

[12]) Baginsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 434 [1888]. — Kozai, Zeitschr. f. Hyg. **38**, 386 [1901]. — Bodenbender, Vereins-Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **23**, 10 [1873].

[13]) Prazmowski, Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte und Fermentwirkung einiger Bakterienarten. Leipzig 1880.

[14]) Perdrix, Annales de l'Inst. Pasteur **5**, 286 [1891]. — Botkin, Zeitschr. f. Hyg. **11**, 42 [1892]. — Graßberger, Archiv f. Hyg. **48**, 1 [1904]. — Schattenfroh, Archiv f. Hyg. **42**, 251 [1902].

[15]) Omelianski, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 193 [1902]; **11**, 369; **12**, 33 [1904].

[16]) Tappeiner, Zeitschr. f. Biol. **19**, 228 [1883]; **20**, 52 [1884]; **24**, 105 [1888]. — Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 401 [1886]. — Hofmeister, Archiv f. wissensch. u. prak. Heilkunde **11**, 1./2. Heft [1885]. — Fremlin, Archiv f. Hyg. **19**, 295 [1893]. — Smith, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [1] **11**, 367 [1892]. —Pammel, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 633 [1896]. — Lembke, Archiv f. Hyg. **26**, 293 [1896]. — Chantemesse u. Widal, Hyg. Rundschau **2**, 382 [1892].

[17]) Schunck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 309 [1898].

[18]) Sestini, Landw. Versuchsstationen **38**, 157 [1890]. — Ulpiani, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **12**, 236 [1903].

[19]) Störmer, Diss. Leipzig 1904.

[20]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1915 [1899].

[21]) Maximow, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **22**, 225 [1904]. — Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **22**, 207 [1904]. — Buchner, Zymasegärung. München-Berlin 1903. — Palladin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 407 [1906].

[22]) Winogradsky, Botan. Centralbl. **20**, 165 [1884]. — Godlewski, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 458 [1896]. — Nathanson, Mitteil. a. d. Zool. Station Neapel **15**, 655 [1902]. — Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **11**, 593 [1904]; [2] **25**, 30 [1909]. — Hiltner u. Störmer, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **3**, 445 [1903].

[23]) Nathanson, Mitteil. a. d. Zool. Station Neapel **15**, 4 [1902].

[24]) Omelianski, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **5**, 473 [1899].

Autotrophe Assimilation des C aus CO_2 durch Wasserstoff oxydierende Mikroben[1]). Ausnutzung des ternären C durch Mikroben[2]).

Wirkung der CO_2 auf Enzyme und Mikroben. Die zuckerbildende Kraft der Diastase wird durch CO_2 gefördert[3]); die Invertasehydrolyse ebenfalls[4]); CO_2 schädigt das Wachstum der Hefezellen, in größerer Menge auch die Gärtätigkeit[5]). Die Kohlensäure, wie auch ihre Alkalisalze, können kaum als Antiseptica aufgefaßt werden[6]); einzelne Bakterien werden im Wachstum gehindert, andere überhaupt nicht geschädigt[7]); CO_2-haltige Wässer sind nicht keimfrei[8]). CO_2 wirkt schädlich auf die Fortpflanzung von Citromyces, ruft Mißbildung bei Mucorarten hervor[9]); CO_2 unter Druck (50 Atm.) wirkt auf Bakterien schädigend[10]). Sterilisation organischer Flüssigkeiten durch CO_2 unter hohem Druck[11]); hocherhitzte CO_2 (200—300°) als Sterilisiermittel[12]). CO_2 als Konservierungsmittel[13]).

Verhalten gegen höher organisierte Organismen. CO_2 hemmt das Wachstum der Seidenraupe (Sommerrasse Aurojiku)[14]); wird assimiliert durch Schmetterlingspuppen[15]). Resistenz der Insekten und Ratten gegen CO_2[16]).

Bildung und Verhalten im tierischen Organismus[17]). Die Kohlensäure entsteht als Stoffwechselendprodukt überall in den Zellen. Die in den Geweben entwickelte CO_2-Spannung sucht sich mit derjenigen der umliegenden Zellen und des Blutes auszugleichen; Diffusion in sauerstoffreiches, arterielles Blut, wodurch der CO_2-Gehalt desselben von etwa 40% auf 50% gesteigert wird[18]); 5% CO_2 etwa sind gelöst, das übrige chemisch gebunden. Über die Verteilung der CO_2 auf Plasma (Serum) und Blutkörperchen, erstes enthält mehr CO_2 (Rind, Pferd und Mensch)[19]). Zunahme des CO_2-Druckes erhöht namentlich bei geringen Drucken die Absorption durch das Plasma[20]). Da die Menge des diffusiblen Alkalis im Serum beim Durchleiten von CO_2 zunimmt, zerlegt diese die Alkalialbuminate und es entstehen Alkalicarbonate[21]). Die Kohlensäure ist aus dem Serum nur bis auf 1—5 Vol.-Proz. auspump-

[1]) Lebedeff, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **27**, 598 [1909].

[2]) Mazé, Annales de l'Inst. Pasteur **16**, 433 [1902].

[3]) Basmitz, Jahresber. d. Chemie **1878**, 1155; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1443 [1878]. — Mohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1024 [1902].

[4]) Nasse, Archiv f. Hyg. **15**, 471 [1877].

[5]) Ortloff, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **6**, 676 [1900]. — Müller-Thurgau, Berichte üb. d. Verhandl. d. Weinbaukongresse in Trier **1889**; in Mainz **1889**, 90; in Worms **1890**; in Mainz **1891**, 128. — Lopriore, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 531 [1895]. — Foth, Wochenschr. f. Brauerei **6**, 263 [1889]. — Hansen, Wochenschr. f. Brauerei **4**, 378 [1887]. — Holm, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **12**, 301 [1889]. — Aubry, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **20**, 631 [1897]. — Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres 1896.

[6]) Frankland u. Ward, Proc. Roy. Soc. **51**, 183 [1892].

[7]) Lopriore, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 571 [1895]. — Fränkel, Zeitschr. f. Hyg. **5**, 332 [1888]. — Frankland, Zeitschr. f. Hyg. **6**, 13 [1889]. — Altana, Riv. dig. e san. publ. **18**, 293 [1907].

[8]) Siedler, Apoth.-Ztg. **10**, 788 [1895].

[9]) Lopriore, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 531 [1895]. — Chapin, Flora **91**, 348 [1902]. — Brefeld, Flora **56**, 385 [1873].

[10]) Schaffer u. v. Freudenreich, Annales de Microgr. **4**, 105 [1891]. — Sabazès u. Bazin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **45**, 909 [1893]. — Berghaus, Archiv f. Hyg. **62**, 172 [1907]. — Hoffmann, Archiv f. Hyg. **57**, 379 [1906].

[11]) d'Arsonval, Arch. de Physiol. **23**, 382; **24**, 374 [1893].

[12]) Pampe, D. R. P. 206 802 [1906].

[13]) Dehérain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 202 [1898]. — Severin, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **13**, 616 [1904]. — Rideal, Desinfection and disinfectants. London 1895. — Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 249 [1882].

[14]) Inouye, Journ. of the College of Agriculture Tokyo **2**, 223 [1910].

[15]) v. Linden, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1258 [1905]; Archiv f. Anat. u. Physiol. **1909**, 34. — v. Brücke, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1908**, 431; **1909**, 204.

[16]) Langlois, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 414 [1902].

[17]) Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. **1**, 487. — Heinz, Handb. d. experim. Pathol. u. Pharmakol. Jena 1906. **2**, I, 368. — Nagel, Handb. d. Physiol. d. Menschen. Braunschweig 1906. Bd. I.

[18]) Bohr, Handb. d. Physiol. d. Menschen. Braunschweig 1905. **1**, I, 83.

[19]) Setschenow, Mémoires de l'Acad. de St. Petersbourg **26**, 59 [1879]. — Kraus, Centralbl. f. Physiol. **12**, 265 [1898]. — Frédéricq, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 661 [1877]; **85**, 48 [1878]. — Petry, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 247 [1902/03].

[20]) Jaquet, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **30**, 311 [1892].

[21]) Zuntz u. Löwy, Archiv f. d. ges. Physiol. **58**, 511 [1894]. — Gürber, Sitzungsber. d. Phys.-med. Gesellschaft Würzburg **1895**, 28.

bar, sogar wenn der Druck gleich Null ist[1]). Bindung im Blutserum[2]). Auch an die roten Blutkörperchen ist CO_2 gebunden, und zwar an einen anderen Teil des Hämoglobins als Sauerstoff, denn die Umwandlung des Hämoglobins in Methämoglobin beeinflußt die Bindungsverhältnisse der Kohlensäure nicht, wohl aber die des Sauerstoffs[3]). CO_2 setzt sich wahrscheinlich am Globin fest, vgl. Bindung an amphotere Aminokörper[4]), Bindung an die Hydroxylgruppen aliphatischer Verbindungen bei alkalischer Reaktion[5]). Die Alkalihämoglobinverbindung wird durch CO_2 erst bei einer 70 mm übersteigenden CO_2-Spannung erheblich gespalten[6]). Über die Menge der an Hämoglobin gebundenen Kohlensäure[7]). Normales Blut enthält nie soviel CO_2 als es chemisch zu binden vermag, mit reiner CO_2 geschüttelt vermag es bis 150% aufzunehmen[8]). Wirkung der CO_2 auf das Blut: Die Verteilung der Blutbestandteile wird so beeinflußt, daß das Serum alkalischer wird[9]); die Viscosität des Blutes wird gesteigert. Gerinnung des Fibrinogens durch CO_2[10]). Im Blute vorhandene CO_2 vermag salicylsaures Natrium nicht zu zerlegen[11]).

Zunahme der CO_2-Spannung führt zur Abnahme der Sauerstoffaufnahme durch den Blutfarbstoff[12]). Durch Abnahme der Blutalkalescenz kommt eine erhöhte CO_2-Spannung in den Geweben zustande und damit macht sich ein erregender Einfluß auf die Respiration geltend[13]). Wirkung der CO_2 auf die Atmung[14]). Der Gaswechsel in den Lungenalveolen ist auf die Gesetze der Gasdiffusion zurückzuführen[15]), doch da die CO_2-Spannung des arteriellen Blutes oft kleiner als die der Bifurkaturluft und andererseits die Sauerstoffspannung des arteriellen Blutes oft größer als die der Bifurkaturluft gefunden wurde, genügt die Diffusionserklärung nicht[16]). Alveolarer CO_2-Druck ist beim Manne etwa 8% höher als bei Frauen und Kindern[17]). Über die Ausscheidung der Kohlensäure durch die Lungen und ihr Verhältnis zur Sauerstoffaufnahme[18]). Einfluß niedriger Drucke auf die Atmung[19]). Die Exspirationsluft des

---

[1]) Pflüger, Die Kohlensäure des Blutes. Bonn 1864. S. 11.

[2]) Nagel, Skand. Archiv f. Physiol. **17**, 194 [1905].

[3]) Bohr, Centralbl. f. Physiol. **4**, 49 [1890]; Skand. Archiv f. Physiol. **3**, 47, 188 [1892]; **8**, 363 [1898].

[4]) Siegfried, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 85 [1905]; **46**, 491 [1905].

[5]) Siegfried u. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376 [1909].

[6]) Zuntz, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **5**, 529 [1867].

[7]) Bohr, Handb. d. Physiol. d. Menschen. Braunschweig 1905. **1**, I, 115.

[8]) Bert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 628 [1878].

[9]) Zuntz, Inaug.-Diss. Bonn 1868. — Spiro u. Henderson, Biochem. Zeitschr. **15**, 114 [1908].

[10]) Hammarsten, Malys Jahresber. d. Tierchemie **6**, 21 [1877]. — Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 275 [1876].

[11]) Köhler, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1876**, Nr. 32.

[12]) Bohr, Hasselbach u. Krogh, Centralbl. f. Physiol. **17**, 661 [1904]; Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 402 [1904].

[13]) Jaquet, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **30** [1892].

[14]) Heinz, Handb. d. experim. Pathol. u. Pharmakol. Jena 1906. **2**, I, 489. — Friedländer u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 99 [1878]. — Zechuisen, Ned. Tijdschr. v. Geneesk. **1901**, II, 1186. — Benedicenti, Du Bois-Reymonds Archiv **1896**, 408.

[15]) Wolffberg, Archiv f. d. ges. Physiol. **4**, 465 [1871]; **6**, 23 [1872]. — Nußbaum, Archiv f. d. ges. Physiol. **7**, 296 [1873].

[16]) Bohr, Skand. Archiv f. Physiol. **2**, 236 [1891].

[17]) Fitzgerald u. Haldane, Journ. of Physiol. **32**, 486 [1905].

[18]) Pettenkofer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **1**, 1 [1862]. — Voit, Zeitschr. f. Biol. **11**, 541 [1875]. — Sanson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 1003 [1876]. — Speck, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1876**, Nr. 17. — Raoult, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 1101 [1876]. — Grandis, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**, I, 130 [1900]. — Gréhant, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1882**, 221. Compt. rend. de l'Acad. de Sc. **94**, 1393 [1882]. — Hanriot u. Richet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1887**, 307. — Lépine, Malys Jahresber. d. Tierchemie **12**, 370 [1883]. — Mayer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 137 [1903]. — Johansson, Skand. Archiv f. Physiol. **14**, 60 [1903]. — Wolpert, Archiv f. Hyg. **47**, 26 [1903]. — Douglas u. Haldane, Journ. of Physiol. **38**, 401, 420 [1909]. — Leimdörfer, Biochem. Zeitschr. **22**, 45 [1909]. — Bohr, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 221 [1909]; Centralbl. f. Physiol. **23**, 243, 374 [1909]. — Robin, Bulletin de l'Acad. de Méd. de Paris [3] **62**, 217 [1909]. — Durig, Jahresber. d. Tierchemie **39**, 538 [1910]. — Löwy, Berl. klin. Wochenschr. **51**, 2347 [1910]. — Bohr, Centralbl. f. Physiol. **21**, 367 [1907]. — S. auch Handbücher von Heinz u. Nagel.

[19]) Haldane u. Boycott, Journ. of Physiol. **37**, 355 [1908]. — Ogier Ward, Journ. of Physiol. **37**, 378 [1908].

Menschen enthält an CO_2 3% (bis 7%, je nach dem Gehalt der Inspirationsluft). Der CO_2-Gehalt der Exspirationsluft als Maßder im Blute wirksamen CO_2-Spannung[1]). Verschiedene Einflüsse auf die CO_2-Ausscheidung: Muskeltätigkeit steigert die CO_2-Produktion[2]); bei gleichzeitigem Hungerzustande nimmt sie ab[3]). Auffassung der CO_2 als Hormon: Muskeltätigkeit erhöht die CO_2-Ausscheidung durch die Muskeln, erhöhte Spannung der CO_2 im Blute und erhöhte Tätigkeit des Atemzentrums erfolgt, es wird also diese chemische Korrelation, die Anpassung der Tätigkeit des Atemzentrums an die Bedürfnisse des Muskelsystems, durch die Entwicklung einer spezifischen Empfindlichkeit des Atemzentrums gegen CO_2 ermöglicht[4]). Einfluß der Eiweißzersetzung auf die CO_2-Ausscheidung[5]); Zufuhr verschiedener Zuckerarten steigern diese (Mensch per os)[6]); beim Diabetiker erfolgt Herabsetzung wegen mangelhafter Verbrennung der Kohlehydrate, sie ist abhängig bei ihm von der Diät[7]); Einfluß der Temperatur[8]); der Ernährung[9]); Abnahme des CO_2-Gehaltes des Blutes bei Fieber[10]); natürlicher oder durch Hypnotica herbeigeführter Schlaf ändern die Reaktionskurve der CO_2 nicht wesentlich, außer Morphium; Herabsetzung der CO_2-Ausscheidung bei den durch Mikroben bedingten Infektionskrankheiten[11]). Intravenöse Adrenalininjektion vermehrt die Ausscheidung, intraperitoniale vermindert sie (Hund, Kaninchen)[12]). Abhängigkeit des Gaswechsels von Nerveneinflüssen (Schildkröte)[13]). CO_2-Ausscheidung bei Amphibien[14]); durch die Haut beim Menschen[15]). — In der Lymphe ist eine geringere CO_2-Spannung als im venösen Blut[16]). CO_2-Bildung im Muskel[17]); es sind keine Fermente daran beteiligt[18]). Sie entsteht durch Verbrennung leicht oxydabler Substanzen oder durch Spaltung einer im Muskel enthaltenen leicht zersetzlichen Substanz[19]). Nach Siegfried stammt die Kohlensäure aus Phosphorfleischsäure, nach Kemp dagegen von einer Oxydation des durch den Blutstrom zugeführten Oxydationsmaterials[20]). Die CO_2-Bildung im Organismus weist bedeutende Schwankungen auf[21]). Fermentative CO_2-Abspaltung bei der Pankreasverdauung[22]). CO_2-Bildung in der toten Leberzelle[23]). In lebenden Knochen ist nur eine geringe Menge locker gebundener CO_2 vorhanden[24]). Im normalen Harn tritt gebundene CO_2 gewöhnlich nicht auf, bei erhöhter Alkalescenz tritt sie im Harn als Alkalisalz auf[25]); die Angaben über die Mengen der in 1 l

---

[1]) Löwy, Archiv f. d. ges. Physiol. **47**, 601 [1890].

[2]) Voit, Zeitschr. f. Biol. **2**, 307, 488 [1866]. — Widlund, Skand. Archiv f. Physiol. **17**, 290 [1905]. — Sondén u. Tigerstedt, Skand. Archiv f. Physiol. **6**, 181 [1895]. — Johansson, Skand. Archiv f. Physiol. **11**, 273 [1901]. — Hanriot u. Richet; Speck; Löwy; Mosso.

[3]) Koraen, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 381 [1904].

[4]) Starling, Centralbl. f. d. ges. Physiol. u. Pathol. d. Stoffw. [N. F.] **2**, 163 [1907].

[5]) Rubner, Beiträge z. Physiol. **1887**, 259.

[6]) Johansson, Billström u. Heigl, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 263 [1904].

[7]) Voit, Physiologie des allgemeinen Stoffwechsels und der Ernährung. 1881. S. 227. — Livierato, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **25**, 161 [1889]. — Weintraud u. Laves, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 603, 629 [1894]. — v. Pettenkofer u. Voit, Zeitschr. f. Biol. **3**, 380 [1867]. — Leo, Zeitschr. f. klin. Medizin **19** [1890].

[8]) Aubert, Archiv f. d. ges. Physiol. **26**, 293 [1881]. — Finkler, Malys Jahresber. d. Tierchemie **12**, 465 [1883]. — Oddi, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1891**, Nr. 28.

[9]) Zuntz u. Mering, Archiv f. d. ges. Physiol. **15**, 634 [1877]; **32**, 173 [1883]. — Zuntz u. Hagemann, Archiv f. d. ges. Physiol. **62**, 295 [1895].

[10]) Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **19**, 209 [1885].

[11]) Arloing, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 610 [1886].

[12]) Welecki, Malys Jahresber. d. Tierchemie **39**, 542 [1910].

[13]) Maar, Skand. Archiv f. Physiol. **13**, 269 [1902].

[14]) Krogh, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 378 [1904].

[15]) Schierbeck, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1893**, 116. — Aubert, Archiv f. d. ges. Physiol. **6**, 539 [1872].

[16]) Straßburg, Archiv f. d. ges. Physiol. **6**, 65 [1872].

[17]) Stinzing, Archiv f. d. ges. Physiol. **18**, 388 [1878]; **20**, 189 [1879]; **23**, 151 [1880]. — Place, Revue intern. des Sc. **4**, 560 [1879].

[18]) Pflüger u. Stinzing, Archiv f. d. ges. Physiol. **18**, 381 [1878].

[19]) Hermann, Tissot u. Fletscher, Journ. of Physiol. **28**, 474 [1903].

[20]) Physiologen-Kongreß Heidelberg 1907.

[21]) Hanssen, Biochem. Zeitschr. **22**, 433 [1909].

[22]) Emerson, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 501 [1901/02].

[23]) Pellaconi, Boll. della R. Accad. med. di Roma **26** [1900].

[24]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **15**, 366 [1877].

[25]) Sjöqvist, Nordisk medicinskt arkiv. Argang **1892**.

normalem Harn gefundenen CO_2 sind verschieden[1]); im Fieber vermehrt sich derGehalt des Harns an CO_2[2]).

Günstiger Einfluß der Kohlensäure bei der experimentellen Parthenogenese[3]). CO_2 wird vom Magen reichlich resorbiert und regt die Peristaltik im verdauenden Magen an, auch CO_2-haltige Flüssigkeiten[4]). CO_2-haltiges Blut setzt die Herztätigkeit herab (Frosch)[5]). CO_2-Durchströmung steigert in autolysierenden Lebern die Stickstoffbildung um 100%[6]). Gefahren der CO_2-Narkose[7]). Anästhesie durch eine Mischung von $CO_2 + O$[8]). Toxische Wirkung auf Fische[9]). Wirkung auf die Froschpupille[10]). CO_2 als Hautreizmittel, Wirkung der CO_2-Bäder[11]). Niedriger Luftdruck vermindert die Empfindlichkeit für CO_2[12]). Von der Haut aus wirkt CO_2 wahrscheinlich nicht toxisch[13]). Die Äther der Kohlensäure wirken mehr oder weniger hypnotisch[14]). Auf die künstliche Bebrütung übt CO_2 keinen schädlichen Einfluß aus[15]).

Wirkungen einiger Carbonate auf den tierischen Organismus: $(NH_4)_2CO_3$ (Hund per os) vermehrt die Harnstoffausscheidung[16]), (Kaninchen per os) befördert die Glykogenbildung[17]); Bildung von Harnstoff bei der Leberdurchblutung (Hund) mit $(NH_2)_2CO_3$[18]). Alkalicarbonate (Mensch per os) vermindern die Harnsäurebildung, vermehren dagegen die Harnstoffausscheidung und die roten Blutkörperchen[19]); nach Passalsky werden die Produkte der unvollständigen Oxydation etwas reichlicher ausgeschieden, während die sonstige Ausscheidung im Harn unverändert bleibt[20]); Jawein dagegen findet die Menge des neutralen Schwefels vermehrt und bei großen Dosen ein Sinken der N-Assimilation[21]); Begünstigung der organischen Oxydationen (Hund per os)[22]); Steigerung der Oxalsäureausscheidung (Hund per os) durch $NaHCO_3$[23]); Na_2CO_3 (Mensch per os) bewirkt leichte Diurese[24]); Einfluß des Na_2CO_3 auf den menschlichen Stoffwechsel[25]); Hämolyse durch Na_2CO_3[26]); Einfluß der

---

[1]) Planer, Canstatts Jahresber. **1**, 243 [1859]. — Pflüger, Archiv f. d. ges. Physiol. **2**, 165 [1869]. — Wurster u. Schmidt, Centralbl. f. Physiol. **1**, 421 [1887]. — Van Nuys u. Lyons, Amer Chem. Journ. **14**, 16 [1891]; Jahresber. f. Physiol. **1892**, 207. — Girard, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1139.

[2]) Ewald, Du Bois-Reymonds Archiv f. Physiol. **1873**, 1.

[3]) Delage, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 570, 605 [1902].

[4]) Jaworski, Zeitschr. f. Biol. **20**, 234 [1884]. — Loening, Zeitschr. f. klin. Medizin **56**, 26 [1905]. — Polimarti, Archivio di farmacol. sperim. e science affini **4**, 289 [1905]. — Coleschi, Archivio di farmacol. sperim. e science affini **4**, 303 [1906]. — Bönninger, Münch. med. Wochenschr. **1904**, Nr. 53. — Schierbeck, Skand. Archiv f. Physiol. **3** [1891].

[5]) Ringer, Journ. of Physiol. **14**, 125 [1894]. — Galeotti u. Signorelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 643 [1909]. — Jerusalem u. Starling, Journ. of Physiol. **40**, 279 [1910].

[6]) Laqueur, Centralbl. f. Physiol. **22**, 717 [1909].

[7]) Friedländer u. Herter, Malys Jahresber. d. Tierchemie **8**, 320 [1879]. — Gréhant, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1887**, 52, 153, 542.

[8]) Bendersky, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **57**, 458 [1904].

[9]) Jolget u. Regnard, Arch. de Physiol. [2] **4**, 44, 584 [1877]. — Reuß, Zeitschr. f. Biol. **53**, 555 [1910].

[10]) Auer, Amer. Journ. of Physiol. **23**, 16 [1909].

[11]) Kisch, Prager med. Wochenschr. **30**, 678, 696 [1905]. — Hornberger, Berl. klin. Wochenschrift **42**, 680 [1905]. — Fellner, Berliner klin. Wochenschr. **42**, 746 [1905]. — Liwschitz, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **4**, 693 [1907]. — Goldscheider, Med. Klin. **1911**, 766.

[12]) Mosso, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, 519, 591 [1904]; [5] **14**, 291 [1905].

[13]) Chauveau u. Tissot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1532 [1901].

[14]) Brissemoret u. Joanin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 361 [1900].

[15]) Lourdel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1059 [1909].

[16]) Hallervorden, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 125 [1878].

[17]) Röhmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 21 [1886].

[18]) Salomon, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **97**, 149 [1884].

[19]) Damourette u. Hyodes, Malys Jahresber. d. Tierchemie **11**, 401 [1882].

[20]) Passalsky u. Cruszewitsch, Malys Jahresber. d. Tierchemie **23**, 427 [1894].

[21]) Jawein, Zeitschr. f. klin. Medizin **22**, 43 [1893].

[22]) Hougardy, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **13**, 91 [1904].

[23]) Hammerbacher, Archiv f. d. ges. Physiol. **33**, 89 [1883].

[24]) Beckmann, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1890**, Nr. 15, 266.

[25]) Kozerski, Inaug.-Diss. Dorpat 1890.

[26]) Gros, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 341 [1910].

Alkalicarbonate auf die Fibringerinnung[1]); Einfluß des $NaHCO_3$ (per os) auf die Verdünnung der Galle[2]), auf die Acidosis[3]); Schwankungen des H_2O-Gehaltes des Organismus (Kuh per os) unter dem Einfluß von $NaHCO_3$[4]); Einfluß des Na_2CO_3 (Kaninchen per os oder intravenös) auf den respiratorischen Stoffwechsel[5]), auf die CO_2-Menge des Blutes[6]). Absonderung von $CaCO_3$ bei Eiterungen (Mensch)[7]); Bildung von $CaCO_3$ aus $CaSO_4$ im Organismus des Huhnes[8]); $CaCO_3$-Bildung bei Verkalkung der Rückenmarkshaut[9]). $CaCO_3$ und $MgCO_3$ (Mensch per os) vermindern die Gesamtphosphorausscheidung im Harn, die N-Ausscheidung und Harnsäureausscheidung werden nicht beeinflußt, die Darmfäulnis wird nicht verstärkt, der Harn bekommt harnsäurelösende Wirkung[10]); die Diurese wird etwas gesteigert (Lehmann); $CaCO_3$ sowie auch Na_2CO_3 üben auf den Eiweißstoffwechsel keinen wesentlichen Einfluß aus (Hund per os)[11]). Günstige Einwirkung von $CaCO_3$ auf die Entwicklung des tierischen Organismus bei Darreichung von kalkarmer, phosphorsäurehaltiger Nahrung[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farb- und geruchloses, nicht brennbares Gas. Verdichtet sich zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit; Untersuchung und Beurteilung dieser[13]); kritische Temperatur 31,1°, kritischer Druck 73,0 Atm. Bei weiterer Abkühlung erstarrt sie zu einer schneeigen Masse; Siedep. —78,2 bei 760 mm. Spez. Wärme (bei konstantem Druck) 0,20202 g-Cal. bei 20°; die spez. Wärme nimmt mit der Temperatur zu[14]); Verdampfungswärme (für 1 kg verfl. Gas) 56,25 Cal. Spez. Gewicht bei 0° = 0,9470. Wird durch Wasser, Alkohol und Salzlösungen absorbiert. Absorption des CO_2 durch Kohle[15]), bei niedriger Temperatur durch Holzkohle[16]). Flüssiges CO_2 ist ein gutes Lösungsmittel für leicht flüchtige organische Substanzen[17]). Durch den elektrischen Funken zerfällt CO_2 in CO und O. Durch Reduktionsmittel, z. B. glühendes Cu, Zinkstaub, Kohle, Magnesium wird CO_2 reduziert; Reduktion durch Metalle[18]), durch Kohle[19]); Reduktion zu Formaldehyd durch metallisches Magnesium in wässeriger Lösung[20]), zu Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur[21]), zu Methan, indem ein Gemenge von CO und $CO_2 + H_2$ über erhitztes, reduziertes Nickel geleitet wird[22]), zu Kohle, durch Überleiten über erhitztes Natrium oder Kalium; Reduktion gebundener CO_2 zu Kohle[23]); Reduktion durch nascierenden Wasserstoff führt stets zu Ameisensäure, nie zu Formaldehyd[24]); elektrolytische Reduktionen[25]); Reduktion

[1]) Matthieu u. Urbain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **82**, 422, 515 [1875]. — Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 275 [1875]. — Urbain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **83**, 543 [1875].

[2]) Lewaschew, Zeitschr. f. klin. Medizin **7**, 609; **8**, 48 [1884]; Deutsches Archiv f. klin. Medizin **35**, 93 [1884].

[3]) Magnus-Levy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 409 [1901]. — Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 419 [1883]; Deutsches Archiv f. klin. Medizin **37**, 580 [1885]; **38**, 302 [1886].

[4]) Gonin u. Andouard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 627 [1904].

[5]) Lehmann, Malys Jahresber. d. Tierchemie **15**, 384 [1886].

[6]) Raimondi, Malys Jahresber. d. Tierchemie **14**, 538 [1885].

[7]) Dunin, Malys Jahresber. d. Tierchemie **34**, 936 [1905].

[8]) Irvine u. Woodhead, Chem. Centralbl. **1889**, II, 469.

[9]) Ludwig, Wiener med. Wochenschr. **31**, Nr. 1 [1881].

[10]) Lehmann, Berl. klin. Wochenschr. **1882**, Nr. 21; **1894**, Nr. 23. — Strauß, Zeitschr. f. klin. Medizin **31**, 492 [1897]. — Herxheimer, Berl. klin. Wochenschr. **1897**, Nr. 20, 423.

[11]) Ott, Zeitschr. f. Biol. **17**, 165 [1881].

[12]) Weiske, Zeitschr. f. Biol. **31**, 421 [1895].

[13]) Werder, Chem.-Ztg. **30**, 1021 [1906].

[14]) Dixon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2419 [1905].

[15]) Geddes, Annalen d. Physik [4] **29**, 797 [1909].

[16]) Dewar, Chem. News **94**, 137, 185 [1906].

[17]) Büchner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 665 [1906].

[18]) Lieben, Monatshefte f. Chemie **18**, 582 [1897]. — Kippenberger, Chem.-Ztg. **19**, 1269 [1895]. — Bach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 479 [1898].

[19]) Bondouard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 252 [1905].

[20]) Fenton, Journ. Chem. Soc. **91**, 687 [1907].

[21]) Lieben, Monatshefte f. Chemie **16**, 211 [1895].

[22]) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 514 [1902].

[23]) Haber u. Tolloczko, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **41**, 407 [1904].

[24]) Löb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3593 [1904].

[25]) Bach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1145 [1893]. — Fenton, Journ. Chem. Soc. **91**, 687 [1907]. — Coehn u. Jahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2836 [1904]. — Ehrenfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 4138 [1905].

zu Formaldehyd und Zucker[1]) oder Ameisensäure und Sauerstoff[2]) oder zu Glykolaldehyd[3]) durch die stille elektrische Entladung bei Gegenwart von H_2O; zu Formaldehyd durch ultraviolettes Licht bei Gegenwart von nascierendem Wasserstoff[4]); Zersetzung des trocknen CO_2 durch Radiumemanation oder ultraviolettes Licht in CO, O und C[5]).

Einwirkung von Gasen auf CO_2[6]). $CO_2 + KH$ (Kaliumhydrür) $= CO_2KH$[7]). Aus trocknem CO_2 und $NaNH_2$ entsteht Cyanamid und carbaminsaures Ammonium. Natriumamalgam (2%) bildet beim Erhitzen in CO_2 oxalsaures Natrium. Mit trocknem Ammoniak durch ein glühendes Rohr geleitet bildet CO_2 Harnstoff[8]). CO_2 führt Stärke unter erhöhtem Druck in Dextrin oder Traubenzucker über[9]). CO_2 und Jod bei Alkali- und Ammoniakgegenwart gibt Jodoform[10]). Carboxylierung der Phenole mittels CO_2[11]). Bindung an amphotere Aminokörper[12]). — Die flüssige und feste CO_2 mischt sich nicht mit H_2O, aber mit Äther, CS_2, Terpentinöl. Flüssige CO_2 ist ein schlechter Leiter und chemisch nicht sehr different. Kalium zersetzt unter Aufbrausen; KOH oder NaOH entwickeln viel Wärme. — Kohlensäurehydrat $CO_2 \cdot 6\,H_2O$[13]).

Salze der Kohlensäure: Sie bildet neutrale (normale) und saure Salze; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die übrigen sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Durch Mineralsäuren wird aus den Carbonaten die CO_2 ausgetrieben. Über die physiologischen Eigenschaften der Carbonate vgl. „Physiologische Eigenschaften" der Säure. Thermochemisches[14]). — $(NH_4)HCO_3$ kommt im Guano, in Gaswässern und Gasleitungsröhren vor; $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$; NH_4HCO_3, $NH_4CO_2(NH_2)$, Hirschhornsalz; $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 + H_2O$. — $NaHCO_3$ in vielen Mineralwässern; Na_2CO_3, Soda, in vielen Mineralwässern, in den Steppen Ungarns, in ostindischen Seen, als Verwitterungskruste an Tonschiefer, vulkanischen Gesteinen und Mauern. $Na_2CO_3 + 4\,H_2O$, Thermonatrit; $Na_2CO_3 + 3\,H_2O$, Schickendantz; $Na_2CO_3 + 5\,H_2O$, $+ 6\,H_2O$, $+ 7\,H_2O$, $+ 10\,H_2O$, $+ 15\,H_2O$; $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$; $KHCO_3$; K_2CO_3, Pottasche, in Pflanzenaschen; $2\,K_2CO_3 + H_2CO_3$; $KNaCO_3 + 6\,H_2O$. — $BeCO_3 + 4\,H_2O$; $Be \cdot CO_3 \cdot 2\,BeO + H_2O$. — $Mg(HCO_3)_2$ (?); $MgCO_3$, Magnesit, löslich in CO_2-haltigem H_2O unter Druck, in Verbindung mit $CaCO_3$ als Dolomit; $MgCO_3 + H_2O$, $+ 2\,H_2O$ bis $+ 5\,H_2O$; bildet Doppelsalze mit Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, K_2CO_3, $CaCO_3$; $3\,MgO \cdot 2\,CO_2 + 3\,H_2O$; $4\,MgO \cdot 3\,CO_2 + 4\,H_2O$ oder $4\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$, Magnesia alba, Magn. carbonica, als Hydromagnesit am Vesuv, auf Negroponte, in New Jersey usw., $+ 6\,H_2O$, $+ 7\,H_2O$, $+ 8\,H_2O$; $5\,MgO \cdot 4\,CO_2 + 5\,H_2O$, $6\,H_2O$ bis $+ 12\,H_2O$, $16\,H_2O$; $6\,MgO \cdot 4\,CO_2 + 6\,H_2O$; $6\,MgO \cdot 5\,CO_2 + 14\,H_2O$. — $CaCO_3$, als Kreide und Kalkstein amorph, als Marmor krystallinisch, als Kalkspat und Aragonit; findet sich in Pflanzenzellen, im Skelett der Tiere, in den Schalen der Mollusken, im Panzer der Krustentiere, in Korallen, gelöst in Quell- und Meerwasser; löslich in CO_2-haltigem H_2O; $CaCO_3 + 5\,H_2O$. — $SrCO_3$ als Strontianit. — $BaCO_3$ als Witherit, in Verbindung mit $CaCO_3$ als Alstonit. — $Zn(HCO_3)_2 + (?)\,H_2O$; $ZnCO_3$, Zinkspat oder Galmei; $ZnCO_3 + H_2O$; $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2 + H_2O$, $+ 4\,H_2O$; bildet Doppelsalze mit Alkalicarbonaten und mit ZnO. — $CdCO_3$, in H_2O unlösliches Pulver. — Hg_2CO_3; $4\,HgOCO_2$; $3\,HgOCO_2$; $(NHg)_2CO_3 \cdot 2\,H_2O$. — $Y_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$; bildet Doppelsalze mit Na_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$. — $La_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$, $+ 8\,H_2O$. — Thallocarbonate: Tl_2CO_3, neutrales Salz; $Tl_2O \cdot 2\,CO_2$, saures Salz; $2\,Tl_2OCO_2$, basisches Salz. — $Ce_2(CO_3)_3 + 5\,H_2O$, bildet Doppelsalze mit Na_2CO_3 und K_2CO_3; $Ce(CO_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O$. — $Di_2(CO_3)_3 + H_2O$, $+ 6\,H_2O$. —

[1]) Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 282 [1906].
[2]) Losanitsch u. Jovitschitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 136 [1897].
[3]) Löb, Landw. Jahrbücher **35**, 541 [1906].
[4]) Stoklasa u. Zdobnicky, Chem.-Ztg. **34**, 945 [1910]; Biochem. Zeitschr. **30**, 432 [1911].
[5]) Herchfinkel, Le Radium **6**, 228 [1909]. — Cameron u. Ramsay, Journ. Chem. Soc. **93**, 966 [1908]. — Chapman, Chadwick u. Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. **91**, 942 [1907]. — Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1690 [1910].
[6]) Hélier, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 521 [1897].
[7]) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 18, 261 [1902]; **136**, 723 [1903].
[8]) Mixter, Jahresber. d. Chemie **1882**, 381; Amer. Chem. Journ. **4**, 35 [1882].
[9]) Bachet u. Savalle, Jahresber. d. Chemie **1878**, 1154.
[10]) Guérin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **29**, 54 [1909].
[11]) Tijmstra, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1375 [1905].
[12]) Siegfried u. Neumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 423, 437 [1908].
[13]) Villard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 368 [1894].
[14]) De Torcrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 511 [1908]. — Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1357 [1908]. — Cameron u. Robinson, Journ. of physical. Chem. **12**, 561 [1908].

$Sm_2(CO_3)_3 - 3\,H_2O$, bildet Doppelsalze mit Alkalicarbonaten. — $Al_2O_3 \cdot CO_2$; $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,CO_2$; $8\,Al_2O_3 \cdot 3\,CO_2$, bildet Doppelsalze mit Alkalioxyden. — $2\,SnO \cdot CO_2$, zersetzlich. — $PbCO_3$, neutrales Salz als Cerussit, Weißbleierz, in antiken Bronzegegenständen; bildet Doppelsalze mit Alkalicarbonaten, $CaCO_3$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $PbSO_4$; $PbCO_3$, saures Salz; $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, Hauptbestandteil des Bleiweißes; $2\,PbO \cdot CO_2 \cdot H_2O$. — $MnCO_3$, Manganspat, $- H_2O$. — $CrCO_3$; $4\,Cr_2O_3 \cdot CO_2 + H_2O$, bildet Alkalidoppelsalze; $2\,Cr_2O_3 \cdot CO_2 + 6\,H_2O$; $Cr_2O_3 \cdot CO_2 + 4\,H_2O$; $Cr_2O_3 \cdot 2\,CO_2$. — $UO_2CO_3 \cdot 2\,KCO_3$. — $FeCO_3$, $+ H_2O$, Spateisenstein, Eisenspat; $3\,Fe_2O_3CO_2 \cdot + 6\,H_2O$ (?). — $NiCO_3$; $2\,NiO \cdot NiCO_3 + 6\,H_2O$; $4\,NiO \cdot NiCO_3 + 8\,H_2O$, $+ 5\,H_2O$; bildet Alkalidoppelsalze. $CoCO_3$; $3\,CoO \cdot CoCO_3 + 4\,H_2O$; $CoCO_3 \cdot 3\,Co(OH)_2 + H_2O$; $CoCO_3 \cdot 2\,CoO \cdot - 3\,H_2O = CoCO_3 \cdot 2\,Co(OH)_2 + H_2O$; $2\,CoCO_3 \cdot 3\,CoO - 4\,H_2O$; $2\,CoCO_3 \cdot 2\,CoO + 5\,H_2O$; bildet Alkalidoppelsalze. — $10\,PdO \cdot CO_2 + 10\,H_2O$. — $2\,CuO \cdot CO_2 + H_2O$, etwas löslich in CO_2-haltigem H_2O; neutrales Cu-Carbonat existiert nur in Form von Doppelsalzen mit Na-K-NH_4-Zn-Pb-Carbonaten; basische Salze: $8\,CuO \cdot CO_2 + 5\,H_2O$; $6\,CuO \cdot CO_2$; $2\,CuO \cdot CO_2$, Mysorin; $2\,CuO \cdot CO_2 + H_2O$, Malachit („Grünspan"); $2\,CuO \cdot CO_2 - 2\,H_2O$; $3\,CuO \cdot 2\,CO_2 - H_2O$; $Cu_2CO_3(OH)_2$; $6\,CuO \cdot 3\,CO_2 + 4\,H_2O$; $8\,CuO \cdot 5\,CO_2 + 7\,H_2O$. — Ag_2CO_3; $2\,Ag_2O \cdot 2\,CO_2$; $Ag_2CO_3 \cdot 4\,NH_3$; $Ag_2 \cdot CO_3 \cdot K_2CO_3$.

Ester der Kohlensäure: Die Kohlensäure bildet neutrale und saure Ester; die letzten sind bei gewöhnlicher Temperatur nur in Form ihrer Salze existenzfähig, die ersten bilden sich bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat[1]), aus Oxalsäureester $(CO_2C_2H_5)_2$ durch Einwirkung von Natrium, Kalium[2]) oder Natriumalkoholat[3]), aus Chlorameisensäureester $ClCO_2C_2H_5$ durch Natriumalkoholat[4]). Durch Alkali, konz. HJ oder HBr werden die Ester verseift. Mit wässerigem Ammoniak erhitzt liefern sie Carbaminsäureester und dann Harnstoff. PCl_5 wirkt unter Bildung von Chlorameisensäureester ein.

Methylester $CO\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}$. Aus flüssigem CO_2 und abs. Methylalkohol[5]); das Kaliumsalz entsteht bei der Elektrolyse einer wasserfreien Kaliumacetatlösung in Methylalkohol[6]). — Bei —79° eine gallertartige Masse, die bei —60° bis —57° schmilzt. Das K-Salz bildet feine Nadeln. — $Mg(O \cdot CO \cdot OCH_3)_2$.

Dimethylester $CO\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$. Aus Chlorameisensäure und Bleioxyd in der Hitze[7]); aus Chlorameisensäureester, H_2O und Pyridinbasen oder Chlorcarbonylderivaten dieser und Alkohol[8]). Schmelzp. +0,5°. Siedep. 89,7°; 91°. Spez. Gewicht 1,065 bei 17°.

Äthylester (Äthylkohlensäure) $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$. Aus flüssiger CO_2 und abs. Äthylalkohol[5]). Schmelzp. —61 bis —57°. Das K-Salz $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}$ entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von KOH in abs. Alkohol[9]) oder bei der Elektrolyse von wasserfreiem Kaliumacetat in abs. Alkohol[10]); das Na-Salz $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}$ beim Einleiten von CO_2 in Natriumalkoholat[11]) oder aus dem Diäthylester[12]).

Diäthylester $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$. Aus Chlorcyan und abs. Alkohol[13]); aus ätherschwefelsaurem Kalium beim Glühen mit äthylkohlensaurem Kalium[14]); aus o-Ameisensäureäther

[1]) Clermont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 375 [1854].
[2]) Ettling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **19**, 71 [1836]. — Löwig u. Weidmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **36**, 301 [1840].
[3]) Geuther, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 656. — Cranston u. Dittmar, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 4.
[4]) Schreiner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 353 [1880]. — Roese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 230 [1880].
[5]) Hempel u. Seidel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3001 [1898].
[6]) Habermann, Monatshefte f. Chemie **7**, 549 [1886].
[7]) Councler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1698 [1880].
[8]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 117 625, 118 566 [1899].
[9]) Dumas u. Peligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 284 [1840].
[10]) Habermann, Monatshefte f. Chemie **7**, 543 [1886].
[11]) Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 124 [1859].
[12]) Geuther, Jahresber. d. Chemie **1868**, 513.
[13]) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 286 [1851]. — Mulder, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 83 [1886].
[14]) Chancel, Jahresber. d. Chemie **1851**, 512.

durch Brom[1]); aus Dibrommalonester[2]). Siedep. 127—129°. Spez. Gewicht 0,9780 bei 20°. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 100° entsteht Urethan, auf 180° Harnstoff[3]). Additionsprodukte mit $MgBr_2$ und MgJ_2[4]). Chlorsubstitutionsprodukte[5]).

Methyläthylester $CO{<}^{OCH_3}_{OC_2H_5}$[6]). Schmelzp. —14,5°. Siedep. 109,2°. Spez. Gewicht 1,002 bei 27°.

Äthylenester $CO{<}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}$. Aus Glykol und $COCl_2$[7]). Siedep. 238°; 152° bei 30 mm. Löslich in H_2O, Alkohol, heißem Äther.

Aromatische Ester der Kohlensäure.[8])

Kohlenoxyd.

Mol.-Gewicht 28,00.

Zusammensetzung: 42,86% C, 57,14% O.

CO.

Vorkommen: In den Fumarolengasen[9]); in den Blut- und Respirationsgasen[10]).

Bildung: Bei der Destillation der Steinkohle[11]); beim Verbrennen von Kohle oder von C-haltigen Substanzen an der Luft oder beim Glühen organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen bei Luftabschluß (im Leuchtgase); bei der Gewinnung von Metallen in Hochofengasen[12]); beim Glühen von Metalloxyden (ZnO, Fe_2O_3 u. a.) mit Kohle; aus CO_2 durch Reduktion mittels Kohle, Eisen, Zink in der Hitze; aus dem CO_2 der Luft durch Radiumemanation oder ultraviolettes Licht[13]), ebenso aus Aldehyden: CH_2O, CH_3CHO[14]); aus CO_2 durch den Induktionsfunken[15]) oder durch Erhitzen auf 1300°[16]); beim Überleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen entsteht ein Gemenge von H, CO und CO_2 („Wassergas"): I. $2\,H_2O + C = CO_2 + H_2$; II. $CO_2 + C = 2\,CO$[17]); beim Durchleiten eines Gemenges von $CO_2 + H_2S$ durch glühende Röhren: $CO_2 + H_2S = CO + H_2O$[18]). Aus Chloroform durch Zersetzung mittels alkoholischer[19]) oder wässeriger KOH[20]); aus Aldehyden durch heiße konz. H_2SO_4[21]); bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol, Gallussäure, Gerbsäure in alkalischer Lösung[22]);

---

[1]) Ladenburg u. Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 165 [1869].

[2]) Curtiss, Amer. Chem. Journ. **19**, 697 [1897].

[3]) Natanson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 287 [1856].

[4]) Menschutkin Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 168 [1906].

[5]) Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 54 [1890]. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 293 [1843].

[6]) Chancel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 91 [1851]. — Schreiner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 354 [1880].

[7]) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **280**, 187 [1894]. — Nemirowski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 439 [1883].

[8]) Bischoff u. v. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3431 [1902].

[9]) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1085 [1902].

[10]) De Saint-Martin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1036 [1898]. — Nicloux, Compt rend de l'Acad. des Sc. **126**, 1526, 1595 [1898]; **132**, 1501 [1901]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **53**, 953 [1901]; **54**, 1167/69 [1902]. — Desgrez u. Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 973 [1898]. — Dagegen: Buckmaster u. Gardner, Proc. Roy. Soc. **81**, 515 [1909].

[11]) Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1177 [1907].

[12]) Bunsen, Poggend. Annalen d. Physik **46**, 193 [1839]; **50**, 81 [1840].

[13]) Herchfinkel, Le Radium **6**, 228 [1909]. — Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 282 [1906].

[14]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1690 [1910]; **151**, 478 [1910].

[15]) Hoffmann u. Buff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 140 [1860]. — Deville, Jahresber. d. Chemie **1865**, 61.

[16]) Deville, Jahresber. d. Chemie **1868**, 31.

[17]) Long, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 288 [1878]. — Naumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 556 [1892].

[18]) Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 205 [1878].

[19]) Moßler, Monatshefte f. Chemie **29**, 573 [1908].

[20]) Thiele u. Dent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 273 [1898].

[21]) Bistrzycki u. Fellmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 772 [1910].

[22]) Boussingault, Jahresber. d. Chemie **1863**, 389.

aus organischen Säuren durch Einwirkung konz. oder rauchender Schwefelsäure[1]), so zerfällt Oxalsäure in CO und CO_2, Ameisensäure oder Formiate entwickeln reines CO, ebenso Ferrocyankalium: $Fe(CN)_6K_4 + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = 6\,CO + FeSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4$; ferner entsteht CO beim Erhitzen von Ameisensäure auf 150—160°, aus den Estern bei 300°, aus Oxalsäurediäthylester bei 200—250°, aus Benzoin bei 280°[2]).

Darstellung: Durch Erhitzen von gepulvertem Ferrocyankalium mit konz. H_2SO_4[3]) oder von Cyankalium mit konz. H_2SO_4[4]). Durch Erhitzen gleicher Moleküle Glycerin und krystallisierter Oxalsäure auf 135°, oder durch Erhitzen von Oxalsäure oder Oxalaten mit konz. H_2SO_4, das Gas wird zur Reinigung von CO_2 durch KOH geleitet[5]). Durch Überleiten von CO_2 über erhitzten Zinkstaub[6]) oder über elektrisch glühend gemachte Kohle[7]). Durch Erhitzen eines Gemenges von Zinkstaub mit Kohle[8]).

Nachweis: In der Luft: Man leitet Luft über auf 150° erhitzte Jodsäure, das ausgeschiedene Jod wird durch Stärke nachgewiesen[9]). CO scheidet aus einer Palladiumchlorürlösung ($PdCl_2$) schwarzes Palladium ab oder schwärzt ein mit dieser Lösung befeuchtetes Papier[10]). Spektroskopischer Nachweis im Blute: Die zwischen den Linien *D* und *E* liegenden Absorptionsbanden des Kohlenoxydhämoglobins verändern sich durch Zusatz von Schwefelammon nicht, während die ähnlichen Banden des Oxyhämoglobins in eine verschmelzen[11]); durch diese Methode sind noch 0,03% CO nachweisbar[12]); Apparat[13]). CO-haltige Muskeln behalten beim Aufkochen mit KOH ihre rote Farbe noch einige Stunden, während CO-freie Muskeln grau werden[14]). Arbeiten über den Nachweis in der Luft und im Blute[15]). Nachweis in der Gasanalyse durch Absorption des CO in Kupferchlorürlösung[16]).

Bestimmung:[17]) Bestimmung kleiner Mengen in der Luft durch die Blutgasanalyse[18]); durch Jodsäure $5\,CO + 2\,HJO_3 = I_2O + CO_2 + J_2$, das Jod wird calorimetrisch bestimmt[19]); durch die Verbrennungsanalyse[20]). Bestimmung größerer CO-Mengen erfolgt mittels Ab-

[1]) Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Berichte d. Deutsch chem. Gesellschaft **39**, 51 [1906]. — Bistrzycki u. Mauron, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4370 [1907].

[2]) Engler u. Grimm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2921 [1897].

[3]) Fownes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 38 [1843]. — Grimm u. Ramdohr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 128 [1856].

[4]) Wade u. Pauting, Journ. Chem. Soc. **73**, 257 [1898].

[5]) Dumas, Annales de Chim. et de Phys. [2] **33**, 110 [1826].

[6]) Noack, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 75 [1883].

[7]) Engels, D. R. P. 121 221 [1898].

[8]) Schwarz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1141 [1886].

[9]) Harpe u. Reverdin, Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 391 [1898].

[10]) Potain u. Drouin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 938 [1898].

[11]) Vogel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 792 [1877]; **11**, 235 [1878]. — Fodor, Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 574 [1881]. — Gaglio, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 669 [1887].

[12]) Hempel, Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 399 [1879].

[13]) Bertin u. Moitessier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 663 [1891].

[14]) Wachholz, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin **31**, Suppl. 12—34 [1907].

[15]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 227 [1888]. — Zuntz u. Kostin, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1900**, Suppl. 315. — Grünzweig u. Piechoński, Malys Jahresber. d. Tierchemie **35**, 142 [1906]. — Zuntz, Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 128 [1901]. — Kostin, Archiv f. d. ges. Physiol. **83**, 572 [1901]. — v. Horoskiewicz u. Marx, Berl. klin. Wochenschr. **43**, 1156 [1906]. — Schumm, Med. Klin. **4**, 875 [1908]. — Ogier Ward u. Kohn-Abrest, Annales de Chim. analyt. appl. **13**, 169, 218 [1908].

[16]) Drehschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2755 [1887]. — Lonatschewski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **20**, 108 [1888].

[17]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **3**, 637.

[18]) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1501 [1901]. — Haldane, Journ. of Physiol. **18**, 430 [1896]; **20**, 521 [1896]. — Kostin, Archiv f. d. ges. Physiol. **83**, 572 [1901]. — De Saint-Martin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 46 [1904]; **126**, 1036 [1898]; Journ. of Physiol. **1**, 103 [1899]. — Gréhant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **76**, 233 [1873]; Malys Jahresber. d. Tierchemie **9**, 288 [1880]. — De Dominicis, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin **38**, 326 [1909]. — Doepner, Zeitschr. f. Medizinalbeamte **22**, 287 [1909].

[19]) Nicloux, Annales de Chim. et de Phys. [7] **14**, 565 [1898]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 746 [1898]; Arch. de Physiol. [5] **10**, 382 [1898]. — Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 793, 931, 1299 [1898]; **128**, 487 [1899]. — Kinnicut u. Sanford, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 81 [1900]. — Lévy u. Pecoul, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 162 [1906].

[20]) Zuntz u. Plesch, Biochem. Zeitschr. **11**, 47 [1908]. — Plesch, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **6**, 469 [1909].

sorption durch salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung[1]); ferner durch die Verbrennungsanalyse auf elektrischem Wege oder mit glühender Platinspirale (1 Vol. CO gibt $^1/_2$ Vol. Kontraktion und bildet 1 Vol. CO_2)[2]). Bestimmung des CO in verdorbener Luft[3]); in ausgetrockneter Luft[4]); im Leuchtgas[5]); in Bergwerksgasen[6]); im Stahl[7]). Apparat zur CO-Bestimmung in der Luft[8]). Trennung des CO von Methan und Wasserstoff in der Gasanalyse durch Oxydation zu CO_2 mittels CrO_3[9]). Bestimmung der CO-Kapazität kleiner Blutmengen[10]). CO-Methode zur Bestimmung der im Körper vorhandenen Blutmenge beruht auf Einatmung eines bekannten Volumens reinen CO und Bestimmung der Menge CO in 100 ccm Blut[11]): M (Blutmenge) $= \frac{M}{100} = \frac{V \text{ (Volumen CO)}}{p \text{ (100 ccm Blut)}}$.

Physiologische Eigenschaften: Im assimilatorischen Gaswechsel entsteht kein Kohlenoxyd[12]). Assimilation von CO: ($CO + CO_2 = 20 : 1$) kann durch grüne Pflanzen assimiliert werden[13]), reines CO dagegen nicht[14]). Es sistiert die Keimung der Samen[15]); für Phanerogamen sind größere Mengen stark toxisch[16]); es wirkt direkt auf das Protoplasma[17]). Wirkung auf Kressesamen[18]).

Weinsäure und Oxalsäure (Hund intravenös injiziert) steigern den Kohlenoxydgehalt des Blutes[19]), ebenso die Einfuhr von Glykose und Lävulose (0,03—0,43%)[20]). Der Ursprung des CO im Blute ist in der Oxalsäure zu suchen[21]). Der CO-Gehalt des normalen Blutes wird durch Erstickung um etwa 50% herabgesetzt[22]). Nach einigen Autoren[23]) wird CO im tierischen Organismus (Mensch und Tier) nicht oxydiert, sondern zum größten Teil wieder ausgeschieden, während nach anderer Angabe[24]) CO durch den Organismus (Mäuse, Frösche, Mehlwürmer) zum größten Teil zerstört wird und diese Zerstörung wahrscheinlich in den Geweben und nicht im Blute stattfindet. In das Peritoneum injiziertes CO wird dort nicht wesentlich oxydiert, sondern schnell absorbiert und durch die Lunge ausgeschieden[25]). Im Blute absorbiertes CO wird zum Teil zu CO_2 oxydiert, zum Teil als CO exspiriert, so bei CO-Vergiftungen[26]). Über die Kohlenoxyddiffusion durch die Lunge und ihre Größe bei Ruhe und

---

[1]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **3**, 646.
[2]) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **3**, 647. — Spitta, Archiv f. Hyg. **46**, 284 [1903].
[3]) Jean, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 418 [1903].
[4]) Spitta u. Heise, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **34**, 77 [1910].
[5]) Smits, Raken u. Terwogt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **1900**, 1002.
[6]) Weißkopf, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1602.
[7]) Goutal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 1129 [1909].
[8]) Goutal, Annales de Chim. analyt. appl. **15**, 1 [1910].
[9]) Ludwig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 47 [1872].
[10]) Dreser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Suppl. — Plesch, Deutsche med. Wochenschr. **1909**, Nr. 6.
[11]) Haldane u. Smith, Journ. of Physiol. **25**, 331 [1899]. — Zuntz u. Plesch, Biochem. Zeitschr. **11**, 47 [1908]. — Plesch, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **6**, 405 [1909]. — Haldane, Journ. of Physiol. **22**, 232 [1907]. — Douglas, Journ. of Physiol. **23**, 493 [1906].
[12]) Cörenwinder, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **60**, 120 [1865]. — Boussingault, Annales scient. nat. [5] **10**, 271 [1869].
[13]) Bottomley u. Jackson, Proc. Roy. Soc. **72**, 130 [1903].
[14]) Kraschéninnikoff, Revue génér. de Botan. **21**, 177 [1909].
[15]) Linossier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 820 [1889]. — Marcacci, Chem.-Ztg. **17**, Rep. 169 [1893].
[16]) Richards u. Mac Dougal, Bulletin Torr. Bot. Club **31**, 57 [1904].
[17]) Seeländer, Diss. Berlin 1909.
[18]) Paasch, Diss. Würzburg 1901.
[19]) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 302 [1906].
[20]) Sargeul, Thèse de Lyon 1905/06.
[21]) Lépine u. Boulud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 374 [1906].
[22]) Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **50**, 598 [1898].
[23]) Wachholz, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin **31**, Suppl. 12—34 [1907]. — Haldane, Journ. of Physiol. **20**, 514 [1896]; **25**, 225 [1900]. — Gréhant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 825 [1886]. — Gaglio, Annali di Chim. e di Farmac. [4. Ser.] **4**, 156 [1886].
[24]) Wachholtz, Archiv f. d. ges. Physiol. **74**, 174 [1899]; **75**, 341 [1899].
[25]) Babel, Giornale della R. Accad. di Medicina di Torina **69**, 179 [1906].
[26]) Gruber, Malys Jahresber. d. Tierchemie **12**, 374 [1883]. — Kreis, Malys Jahresber. d. Tierchemie **11**, 387 [1882]. — De Saint-Martin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 835 [1892]; Archiv f. d. ges. Physiol. **26**, 425 [1881]. — Zaleski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 34 [1885].

Arbeit[1]). Mehlwürmer besitzen die Eigenschaft, aus CO-haltiger Atmosphäre CO zum Schwinden zu bringen[2]). CO hemmt das Wachstum der Bakterien (Pyocyanus, Cholerae)[3]). Es ist ein starkes Blutgift, indem es den Sauerstoff aus dem Blute verdrängt und seine Aufnahme verhindert durch Bildung einer schwierig zersetzbaren, in krystallinischem Zustande isolierbaren Verbindung, dem Kohlenoxydhämoglobin COHb[4]). CO besitzt eine 200mal stärkere Affinität zum Hämoglobin als Sauerstoff; wenn V_o = Prozentgehalt der Atmosphäre an O, V_c = Prozentgehalt an CO, so ist der durch CO in Beschlag genommene Prozentanteil des körperwarmen Blutes $x = \frac{100}{0{,}006518\, V_o/V_c + 1}$[5]). CO ist ein Gift für Atemzentren, die Verbindung des CO mit Hämoglobin ist eine Verteidigungserscheinung[6]). CO wirkt tödlich durch Reflexlähmung und Bildung von CO-Hämoglobin[7]). Toxische Dosis für Menschen ist erreicht, wenn 60—70% des Blutfarbstoffes an CO gebunden sind (bei 0,25% CO-Gehalt der Luft), für Kaninchen 80—90%, für Vögel 50—60%[8]). Vergiftungskoeffizient[9]). CO scheint direkt auf das Muskelgewebe einzuwirken (Wachholz), durch das Gehirn wird es bei Vergiftungen nicht aufgenommen[10]). Es bewirkt außer der CO-Hämoglobinbildung auch noch eine Veränderung des Blutserums[11]). CO-Vergiftung äußert sich auf den Eiweißstoffwechsel (Hund) durch vermehrte Kreatininausscheidung im Harn[12]). Beim Kaninchen hat sie ein Sinken des CO_2- und O-Gehaltes des Blutes zur Folge, während der Milchsäuregehalt steigt[13]); in den Muskeln der mehrere Male mit CO vergifteten Kaninchen nimmt die Phosphorfleischsäure ab[14]). CO-Vergiftung sistiert die Zuckerbildung in der Leber (Mensch und Tier)[15]); sie vermag die Hippursäurebildung aus Benzoesäure herabzusetzen (Kaninchen); ein Einfluß auf die Harnstoffbildung existiert nicht[16]). Glykosurie tritt nach CO-Vergiftung auf, wenn der betreffende Organismus Eiweiß zu zersetzen hat, sowohl Nahrungs- wie Körpereiweiß (Hund); Kohlehydratzufuhr bedingt keine Glykosurie[17]). Bei Hühnern tritt nach CO-Vergiftung keine Glykosurie auf[18]). Das Assimilationsvermögen für Traubenzucker wird durch CO-Vergiftung bei alimentärer Glykosurie herabgesetzt[19]). Auftreten der Glykosurie nach CO-Vergiftung bei Verfütterung alkohollöslicher Verdauungsprodukte (Hungerhund)[20]). Wirkung des CO auf den respiratorischen Stoffwechsel[21]), auf Blutgefäßsystem[22]), Muskeln, Nervensystem, Körper-

[1]) Bohr, Centralbl. f. Physiol. **23**, 243, 359 [1909]. — A. u. M. Krogh, Centralbl. f. Physiol. **23**, 351 [1909]; Skand. Archiv f. Physiol. **23** [1910]. — Haldane u. Douglas, Proc. Roy. Soc. **82** [1910]. — Löwy, Berl. klin. Wochenschr. **51**, 2347 [1910].

[2]) Weiß, Archiv f. d. ges. Physiol. **112**, 361 [1906].

[3]) Frankland, Zeitschr. f. Hyg. **6**, 13 [1889].

[4]) Hoppe-Seyler, Jahresber. d. Chemie **1867**, 800. — Hüfner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 87 [1902]. — Haldane, Journ. of Physiol. **18**, 430 [1896].

[5]) Hüfner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48** [1902].

[6]) Giacosa, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **15**, 427 [1905].

[7]) Marcacci, Gazzetta degli Ospedali **1893**, Nr. 2.

[8]) Dreser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **29**, 185 [1891]. — Hüfner, Journ. f. prakt. Chemie **30**, 68 [1884].

[9]) Gréhant, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 12 [1903]. — Lacassagne, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 15 [1903].

[10]) Hoke, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 201 [1907].

[11]) Patein, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **29**, 417 [1909].

[12]) Wolf u. Österberg, Biochem. Zeitschr. **16**, 476 [1909].

[13]) Saiki u. Wakayma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 96 [1901].

[14]) Bonanni u. Modigliani, Arch. di Farmacol. sperim. e science affini **3**, 203 [1904].

[15]) Seegen, Intern. Beiträge z. inn. Medizin **1**, 555 [1902].

[16]) Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 422 [1894].

[17]) Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 139 [1896]. — Kahler, Prager med. Wochenschr. **1881**, Nr. 48/49. — Pick, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **33**, 305 [1894]. — Dagegen: Garofalo, Malys Jahresber. d. Tierchemie **26**, 815 [1897].

[18]) Saito u. Katsuyama, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 214 [1901].

[19]) Strasser, Wiener med. Presse **1894**, Nr. 28/29.

[20]) Rosenstein, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 363 [1898]. — v. Vámossy, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 273 [1898].

[21]) Bock, Malys Jahresber. d. Tierchemie **25**, 438 [1896].

[22]) Ackermann, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **15**, 401 [1858]. — Klebs, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **32**, 450 [1862]. — Hürthle, Archiv f. d. ges. Physiol. **44**, 561 [1888]. — Pick, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 398 [1899].

temperatur, Herz, Lunge[1]). Übergang des CO vom Foetus auf die Mutter[2]) und von der Mutter auf den Foetus[3]). Bestimmung der toxischen Dosis für verschiedene Tiere[4]). Kaltblüter sind sehr resistent gegen CO, da ihr Sauerstoffbedürfnis gering ist und bei niedriger Temperatur wenig Sauerstoff aus dem Hämoglobin durch CO verdrängt wird[5]). Leuchtgas ist giftiger als CO[6]). Aufnahme von CO durch Leichen[7]). Über Kohlenoxydvergiftung[8]); Wirkung, Symptome und Therapie[9]). Über die Aufnahme des CO in das Blut[10]) (vgl. auch oben). Reaktion des Kohlenoxydblutes[11]). CO hält sich sehr lange im Blute, auch bei vorgeschrittener Fäulnis[12]); bei der Einwirkung von Fäulnis oder Pankreasferment bleibt es unverändert[13]). Spektroskopisches Verhalten des Kohlenoxydblutes bei Fäulnis[14]). Muskelhämoglobin bindet weniger CO als Bluthämoglobin[15]). Mit CO verbindet sich auch noch nach der Abspaltung vom Eiweiß als Hämochromogen der eisenhaltige Kern des Blutfarbstoffes[16]); das spektrale Verhalten dieser Verbindung ist gleich dem des CO-Hämoglobins[17]). Über Kohlenoxydhämochromogen[18]). Im Hämoglobin ersetzt 1 Vol. CO 1 Vol. O[19]). Es wird vom eisenhaltigen Teil des Hämoglobins gebunden[20]). Der CO_2 bindende Teil des Hämoglobins ist nicht der CO bindende[21]). Dissoziation des Kohlenoxydhämoglobins[22]); CO kann durch Sauerstoff wieder verdrängt werden, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs den des CO überwiegt[23]). Beim Evakuieren gibt das CO-Hb schon sein CO wieder ab[24]); nach CO-Vergiftungen verschwindet CO verhältnismäßig schnell wieder aus dem Blute[25]). Licht beschleunigt die Methhämoglobinbildung Met-Hb aus Kohlenoxydhämoglobin[26]). Dieses wird durch Schwefelammon nicht reduziert (Unterschied vom Methämoglobin), durch 0,025proz. Chamäleonlösung nicht oxydiert zu Methämoglobin (Unterschied vom Oxyhämoglobin O_2-Hb[27]); Schwefelwasserstoff verändert gleichfalls nicht[28]).

[1]) Mosso, Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 576 [1901].
[2]) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 67 [1901].
[3]) Gréhant u. Quinquaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **96**, 330 [1883].
[4]) Gréhant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **91**, 858 [1880].
[5]) Kunkel, Centralbl. f. Physiol. **13**, 565 [1899]. — Paasch, Inaug.-Diss. Würzburg 1901.
[6]) Ferchland u. Vahlen, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 106 [1902]. — Kunkel, Sitzungsber. d. physikal.-chem. Gesellschaft Würzburg **1902**, 61. — Cividalli u. Chistoni, Lo Sperimentale **60**, 333 [1906].
[7]) Straßmann u. Schulz, Berl. klin. Wochenschr. **1904**, 1233.
[8]) Reetz, Diss. Berlin 1906. S. 40.
[9]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. **2**, 868—880.
[10]) Gréhant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 895; **87**, 193 [1878]; **114**, 309 [1892]. — Belky, Orvosi hetilap **1885**, Nr. 18.
[11]) Rubner, Archiv f. Hyg. **10**, 397 [1890].
[12]) Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 13 [1903].
[13]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 121 [1877].
[14]) Raimondi, Riforma med. **1**, Nr. 37/38 [1901].
[15]) Camus u. Pagniez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 837 [1903].
[16]) Hüfner u. Küster, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1904**, Suppl. 387.
[17]) Szigeti, Wiener klin. Wochenschr. **1893**, 311.
[18]) Pregl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 173 [1905].
[19]) Hüfner, Archiv f. Physiol. **1895**, 209; Journ. f. prakt. Chemie **28**, 256 [1883]; **30**, 68 [1884].
[20]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 477 [1889].
[21]) Foà, Giornale della R. Accad. di Medicine di Torino **65**, 6, 345 [1903].
[22]) Camus u. Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **53**, 955 [1901]; **55**, 792 [1903]. — Gréhant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 574, 951 [1901]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 63 [1902]. — Montuori, Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 180 [1901]; Gazzetta intern. di Medizina **7**, 311 [1904]. — Marshall, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 81 [1882]. — Külz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 384 [1882/83]. — Hüfner, Du Bois-Reymonds Archiv **1895**, 213.
[23]) Hüfner u. Küster, Archiv f. Physiol. **1904**, 387. — Gréhant, Bulletin de l'Acad. de méd. de Paris [3] **59**, 507 [1908]. — Lüssem, Zeitschr. f. klin. Medizin **9**, 397 [1885]. — Bertins-Sans u. Moitessier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 722 [1893].
[24]) Hoppe-Seyler u. Thierfelder, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. Berlin 1903. S. 354.
[25]) Wachholz, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin **23**, 223 [1902]. — Garnier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 761 [1903].
[26]) Gröber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 343 [1908].
[27]) Weyl u. Anrep, Du Bois-Reymonds Archiv **1880**, 227.
[28]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 114 [1882].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, welches mit hellblauer Flamme zu CO_2 verbrennt. Verflüssigung durch Kompression und darauffolgende Expansion[1]). Bei —136° 150 Atm. Druck noch nicht flüssig. Siedep. —190° bei 760 mm; —139,5° bei 35,5 Atm.; —172,6° bei 4,6 Atm. Erstarrt bei —207° bei 100 mm. Spez. Gewicht 0,9674. Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) 67,960 Cal. Molekularbrechungsvermögen 7,48. CO-Spektrum[2]). Absorption durch Wasser (1 l H_2O löst 0,0254 l CO bei 15°)[3]), Alkohol[4]), Blausäure[5]).

Durch den elektrischen Funkenstrom oder bei höherer Temperatur zerfällt CO in C und CO_2[6]), beim Erhitzen in Gegenwart von Metalloxyden (Fe, Ni, Co) zerfällt es gleichfalls in C und CO_2. Aus Wasser und CO entsteht durch dunkle, elektrische Entladung Ameisensäure, aus Wasserstoff und CO Formaldehyd, aus Ammoniak und CO Formamid, aus Methan und CO Acetaldehyd. Bei 250—300° beginnt schon aus Wasser und CO die Umsetzung zu CO_2.

Kohlenoxyd wird durch Metalle (Na, K, Fe) in der Glühhitze reduziert: $3\,CO + K_2 = K_2CO_3 + 2\,C$. Es ist selbst ein Reduktionsmittel: Ag_2O wird bei 60°, CuO bei 300°, PbO, SnO (nicht ZnO) zu Metallen reduziert, Alkalisulfate zu den betreffenden Sulfiden. Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. CrO_3 oxydiert CO zu CO_2 (Trennung von Wasserstoff und Sumpfgas)[7]); Vereinigung von trocknem CO mit O im statu nascendi[8]); Einwirkung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd auf CO[9]). Aus Natriumamid und CO entsteht in der Hitze NaCN. Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Schwefel; mit Platin, Palladium, Kalium, Kalihydrat und alkalischen Erden. Lagert sich bei höherer Temperatur an Alkoholate und erzeugt Säuren; bildet mit Natriumäthyl Diäthylketon CO $(C_2H_5)_2$. Hämoglobinverbindung siehe unter „Physiologische Eigenschaften".

Verbindungen des CO mit Metallsalzen: $3\,CO \cdot 4\,Cu_2Cl_2 + 7\,H_2O$[10]). — $CO \cdot PtCl_2$. Schmelzp. 195°; $2\,CO \cdot PtCl_2$, Schmelzp. 142°[11]). — $2\,CO \cdot Cl_2PtCl_2$ (Krystalle aus H_2O); $3\,CO \cdot 2\,PtCl_2$, Nadeln aus CCl_4 vom Schmelzp. 130°[12]). — $CO \cdot PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$[13]). — $COPtBr_2$, rote Nadeln vom Schmelzp. 181—182°, löslich in H_2O unter Zersetzung[12]). — $COPtJ_2$, rote Krystalle aus Benzol vom Schmelzp. 140—150° unter Zersetzung, löslich in Äther[14]). — COPtS, unbeständig; $COPt(SCN)_2 + KSCN$, Nadeln, löslich in Alkohol, zersetzlich beim Erwärmen mit H_2O[8]). — $Fe(CO)_5$, Nadeln bei —21°. Siedep. 102,8° bei 749 mm[15]). — $Co(CO)_4$, Schmelzp. 42—46° unter Zersetzung.

Kohlenoxydnickel $Ni(CO)_4$[16]). Siedep. 43° bei 751 mm; fest bei —25°. Spez. Gewicht 1,35613 bei 0°. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol. Wird von verdünnten Säuren oder Alkalien nicht angegriffen; oxydiert sich an der Luft zu $C_2O_3Ni_3 + 10\,H_2O$. — $Ni(CO)_4$ ist stark giftig, weniger als 0,5% in der Luft wirken bereits toxisch[17]); nach subcutaner Injektion bewirkt es Glykosurie und zentrale Lähmung[18]). Das Hauptsymptom

---

[1]) Cailletet, Jahresber. d. Chemie **1877**, 68. — Wroblewski u. Olszewski, Poggend. Annalen d. Physik [2] **20**, 256 [1884].

[2]) Ciamician, Monatshefte f. Chemie **1**, 636 [1880]. — Wesendonck, Poggend. Annalen d. Physik [2] **17**, 436 [1882].

[3]) Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 17 [1855].

[4]) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 135 [1855].

[5]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1122 [1877].

[6]) Deville, Jahresber. d. Chemie **1865**, 61.

[7]) Ludwig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 47 [1872].

[8]) Russell, Proc. Chem. Soc. **16**, 42 [1900].

[9]) Jones, Amer. Chem. Journ. **30**, 40 [1903]. — Waters, Amer. Chem. Journ. **30**, 50 [1903]. — Clausmann, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 827 [1910].

[10]) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 392 [1856].

[11]) Schützenberger, Jahresber. d. Chemie **1870**, 381.

[12]) Pullinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2291 [1891].

[13]) Schützenberger u. Fontaine, Bulletin de la Soc. chim. **18**, 104 [1872].

[14]) Mylius u. Förster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2434 [1891].

[15]) Mond u. Langer, Journ. Chem. Soc. **59**, 1090 [1891]. — Dewar u. Jones, Proc. Chem. Soc. **76** A, 558 [1905]; **79** A, 66 [1907]. — Van Breukeleveen u. ter Horst, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 27 [1900].

[16]) Mond, Langer u. Quincke, Journ. Chem. Soc. **57**, 751 [1890]. — Frey, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2513 [1895].

[17]) Hanriot u. Richet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **43**, 185 [1891].

[18]) Kendrick u. Snodgrass, Brit. med. Journ. **1**, 1215 [1891]. — v. Vahlen, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 117 [1902].

der $Ni(CO)_4$-Vergiftung besteht in der Temperaturherabsetzung[1]). Zur Toxikologie des $Ni(CO)_4$[2]).

Kohlensuboxyd $C_3O_2 = O : C : C : C : O$. Aus Malonsäure durch Erhitzen mit P_2O_5[3]). Schmelzp. —108°. Siedep. +7°. Spez. Gewicht 1,1137 bei 0°.

Chlorkohlenoxyd, Phosgen $CO : Cl_2$. Wird dargestellt aus Cl und CO[4]) oder aus CCl_4 und rauchender H_2SO_4[5]). Erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 8,2°. Spez. Gewicht 1,432 bei 0°. Wird durch H_2O zersetzt, bildet mit abs. Alkohol Chlorameisensäureester, mit Ammoniak Harnstoff, mit Salmiak Harnstoffchlorid. Einwirkung auf PH_3[6]). Verwendung zu Synthesen[7]). Giftig; Zersetzung im Organismus[8]).

Bromkohlenoxyd $COBr_2$[9]). Siedep. 64—65°. Spez. Gew. 2,48 bei 0°.

Kohlenoxysulfid COS. Kommt in einigen Schwefelquellen vor[10]). Wird dargestellt durch Einwirkung verdünnter H_2SO_4 auf KCNS oder NH_4CNS[11]), ferner durch Überleiten von erhitztem CO über Schwefel[12]) oder CS über glühendes Kaolin[13]). Reinigung[14]). Quantitative Bestimmung[15]). Geruchloses, leicht entzündliches Gas; brennt mit blauer Flamme. Wird bei 0° 12½ Atm. oder bei 17° 21,5 Atm. flüssig; beim Ausgießen fest. Löslich in Alkohol oder Äther, unlöslich in H_2O. Löst Schwefel. Bildet mit O (1½ Vol.) ein explosives Gemenge. Zerfällt bei Rotglut in CO und S. Organische Synthesen mittels COS[16]). Unterschied von CS_2[17]). COS schädigt den tierischen Organismus[18]), indem es das Nervensystem stark angreift[15]).

Schwefelkohlenstoff CS_2. Bildet sich bei der Darstellung ätherischer Öle (Senföl)[19]). Wird dargestellt durch Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohle[20]) oder aus Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphor bei 200°[21]): $3\,CCl_4 + 2\,P_2S_5 = 3\,CS_2 + 4\,PSCl_3$. — Reinigung[17])[22]). Nachweis[23]) und Bestimmung[24]). – Ätherisch riechende, stark lichtbrechende

---

[1]) Kendrick u. Snodgrass, Brit. med. Journ. **1**, 1215 [1891]. — v. Vahlen, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 117 [1902].

[2]) Mittasch, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **49**, 367 [1903]. — Armit, Journ. of Hyg. **7**, 526; **8**, 566 [1907].

[3]) Diels, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 689 [1906]; **41**, 82, 3426 [1908]. — Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 271 [1873]. — Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 102 [1876].

[4]) Wilm u. Wischin, Jahresber. d. Chemie **1868**, 5. — Paternò, Jahresber. d. Chemie **1878**, 229.

[5]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1993 [1893].

[6]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 89 599; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, Ref. 1195 [1896].

[7]) Hofmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 1986 [1908].

[8]) R. Müller, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **9**, 103 [1911]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1910**, 1489. — Gerlinger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 438 [1902].

[9]) Besson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 445 [1895]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 873 [1880].

[10]) Than, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 245 [1867].

[11]) Ilosvay, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 295 [1882]. — Klason, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 69 [1887].

[12]) Salomon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **5**, 479 [1872].

[13]) Gautier, Jahresber. d. Chemie **1888**, 535.

[14]) Weigert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1008 [1903].

[15]) Hempel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **14**, 865 [1901].

[16]) Weigert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1007 [1903].

[17]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 74 [1869].

[18]) Schwalbe, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **105**, 486 [1886]. — Klason, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 94 [1887]; Chem.-Ztg. **1890**, Nr. 24.

[19]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 53 [1897].

[20]) Sidot, Bulletin de la Soc. chim. **13**, 323 [1870].

[21]) Rathke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 200 [1869].

[22]) Friedburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1617 [1875]. — Obach, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 282 [1882]. — Chenevier, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, 68 [1892].

[23]) Melzer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 346 [1898]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1735 [1880]. — Grete, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 211 [1878]. — Macagno, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 133 [1882].

[24]) Schmitz-Dumont, Chem.-Ztg. **21**, 487, 510 [1897]. — Goldberg, Zeitschr. f. angew. Chemie **1899**, 75. — Müntz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 270 [1884]. — Fallières, Annales de Chim. et de Phys. [6] **2**, 134 [1884].

Flüssigkeit vom Siedep. 47°. Spez. Gewicht 1,2905 bei 0°. Löslich in organischen Solvenzien. Brennt mit blauer Flamme; mit Stickoxyd gemischt verbrennt es mit blendendweißem Lichte (Anwendung in der Photographie). Zerfällt bei Rotglut in C und S. Durch Einwirkung der dunklen, elektrischen Entladung auf ein Gemisch von CS_2 und H oder CO entsteht CS[1]). CS_2 ist giftig; Luft mit 5 Vol.-Proz. CS_2 wirkt toxisch auf Vögel, Reptilien, Säugetiere[2]). Es wirkt durch seine Lipoidlöslichkeit auf das Zentralnervensystem und auf das Blut[3]). Es dient als K_2CS_3 zur Vernichtung von Insekten (Phylloxera) und ist ein kräftiges Konservierungs- und Desinfektionsmittel[4]). Wirkung auf Pflanzen[5]). — Darstellung von K_2CS_3[6]).

Oxalsäure (Äthandisäure).

Mol.-Gewicht 90,02.

Zusammensetzung: 26,67% C, 2,24% H, 71,09% O.

$$C_2H_2O_4 + 2\,H_2O.$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: In Pflanzen[7]): In freiem Zustande selten, so in den Haaren von Cicer arietinum, in Boletus sulfurens, in vielen Pflanzen dagegen als Salz. Als Natriumsalz in Salicornia- und Salsolaarten; Kaliumoxalat (Kleesalz) im Zellsafte gelöst in vielen Oxalis- und Rumexarten, in Rheumblättern und Atropa Belladonna; Magnesiumoxalat bei zahlreichen Paniceen[8]); Calciumoxalat in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkelrübe, Iris florentina, Radix Columbo)[9]), in Zellmembranen bei Gymnospermen, Nyctagineen, Thallophyten, Algen, Flechten, Pilzen[10]), Farnen, ferner bei Monokotyledonen und Dikotyledonen, Palmen, Konvolvulaceen, Leguminosen, Tomaten[11]), in Aleuronkörnern[12]). — Im tierischen Organismus findet sich die Säure im Blute von Frosch und Kröte als Calciumsalz, post mortem in der Darmschleimhaut[13]); in Blasen- und Nierensteinen („Maulbeersteine"); in den Harnen von Hund[14]), Pferd[15]), Mensch (pro die bis 20 mg)[16]) normal als Calciumsalz und in pathologischen Harnen[17]) (vgl. „Physiologische Eigenschaften"); in den Exkrementen der Raupen; in der Leber des Kalbes (8—10 mg pro kg) und des Rindes (12 mg pro kg)[18]), ferner in der Milz, Lunge und Thymusdrüse[19]). In Garbottichen findet sich Oxalsäure als Calciumsalz[20])

[1]) Losanitsch u. Jovitschitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 138 [1897].

[2]) Cloetz, Jahresber. d. Chemie **1866**, 120.

[3]) Kromer, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **145**, 188 [1896]. — Haupt, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **11**, 155 [1903].

[4]) Zöller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 707 [1876]. — Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 828 [1876].

[5]) Bokorny, Pharmaz. Post **20**, 281 [1903].

[6]) Přzibram u. Glücksmann, Monatshefte f. Chemie **13**, 625 [1892].

[7]) Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. **2**, 418.

[8]) Monteverde, Botan. Centralbl. **43**, 329 [1890].

[9]) Tunmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **47**, 1069 [1906].

[10]) Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **18**, 32 [1900]. — Banning, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 395 [1902]. — Brefeld, Botanische Untersuchungen über Schimmelpilze. **1**. Leipzig 1872. — Fritsch, Archiv d. Pharmazie **227**, 193 [1889].

[11]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 131 [1907].

[12]) Radlkower, zit. bei Holzmann, Flora **67**, 497 [1877].

[13]) v. Vietinghoff-Scheel, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **8**, 225 [1901].

[14]) Lüthje, Zeitschr. f. klin. Medizin **35**, 271 [1898].

[15]) Feser u. Friedberger, Malys Jahresber. d. Tierchemie **4**, 231 [1875].

[16]) Fürbringer, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **18**, 143 [1876]. — Dunlop, Centralbl. f. med. Wissensch. **1896**, 230. — Lommel, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **63**, 599 [1899]. — Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 437 [1900]; Berl. klin. Wochenschr. **1900**, Nr. 20; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1899**, Nr. 16. — Autenrieth u. Barth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 327 [1902]. — Barth, Diss. Freiburg 1903. — Wesener, Archiv f. Verdauungskrankheiten **8**, 174 [1903]. — Stradowsky, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **163**, 404 [1901].

[17]) Fürbringer, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **16**, Heft 5/6 [1875].

[18]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 448 [1899/1900]. — Pieralini, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **160**, 173 [1900].

[19]) Cipollina, Berl. klin. Wochenschr. **1901**, Nr. 20, 544.

[20]) Will, Chem. Centralbl. **1910**, **1**, 1560.

und im Saturationsschlamm der Zuckerfabriken[1]). Als Mineral als oxalsaures Eisenoxydul (Humboldtin) in Braunkohlenlagern und als Calciumsalz (Whewellit).

Bildung: Über die Bildung der Oxalsäure durch Schimmelpilze und Bakterien siehe „Physiologische Eigenschaften". Durch Oxydation vieler organischer Verbindungen, besonders Kohlehydrate und Pflanzensäuren mittels Salpetersäure; durch Oxydation mehrwertiger Alkohole, oder von Aldehyden und Ketonen mittels $KMnO_4$ in stark alkalischer Lösung[2]); bei der Kalischmelze sauerstoffreicher Säuren (Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure), von Glykol, von Holz; durch Erhitzen von Natriumformiat unter Luftabschluß bei 400 °[3]); bei der Oxydation von Leimstoffen, von Glutin und Thioglutan durch HNO_3[4]); bei Behandlung animalischer Substanzen mit HCl und $KClO_3$[5]); bei der Behandlung von Hirschhorn mit Barythydrat[6]); bei der Zersetzung von Eiweißkörpern[7]); aus Natriumamalgam und CO_2 bei 360°[8]); aus Kaliumhydrür und CO_2 bei 80°[9]); oxalsaures Ammonium entsteht beim Aufbewahren wässeriger Cyanlösung oder aus Aceton und Blausäure durch Lichtwirkung[10]). Cyan geht mit wässeriger Aldehydlösung[11]) oder konz. Salzsäure[12]) in Oxamid über; Cyangas in abs. Alkohol geleitet, der mit HCl gesättigt, gibt Oxalsäurediäthylester[13]).

Darstellung: Durch die Alkalischmelze von Holzspänen (240—250°) unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen, Ausziehen mit H_2O, Eindampfen bis spez. Gewicht 1,35 und Reinigen des auskrystallisierenden Natriumoxalats über das Calciumsalz[14]). Aus Kohlenhydraten durch Oxydation mittels HNO_3 bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern[15]). Aus Cellulose[16]) oder cellulosehaltigen Materialien[17]) durch Oxydation. Aus Formiaten durch Erhitzen bei Alkaligegenwart oder im Vakuum oder durch Erhitzen von Gemischen von Formiaten mit Carbonaten[18]) oder mit Borax[19]). Darstellung von Oxalsäure neben Kryolith[20]). Darstellung im kleinen durch Erhitzen von Zucker oder Glycerin oder Stärke mit HNO_3 (1,245)[21]). Darstellung chemisch reiner Säure[22]). Darstellung aus Organen: Diese werden mit H_2O mehrfach ausgekocht und abgepreßt, das eingeengte Filtrat mit HCl angesäuert, mit Äther extrahiert, dieser abgedunstet und aus dem in H_2O gelösten Rückstand das Calciumsalz gewonnen. Die Reinigung der Oxalsäure kann durch Umkrystallisieren aus H_2O oder Alkohol erfolgen[23]).

Nachweis: Durch Darstellung des in Essigsäure unlöslichen, in Mineralsäuren löslichen Calciumsalzes nach vorhergehender Extraktion mit Äther; Nachweis im Harn[24]). Nachweis bei

[1]) Andrlik, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **25**, 139 [1901].

[2]) Greifenhagen, Biochem. Zeitschr. **30**, 151 [1910].

[3]) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1513 [1882].

[4]) Ssadikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 641 [1909]; Biochem. Zeitschr. **21**, 35 [1909].

[5]) Van Melckebeke, Bulletin de l'Acad. roy. de méd. de Belg. **11**, 572 [1877].

[6]) Bleunard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 953 [1879].

[7]) Zöller, Anzeiger d. Königl. Akad. d. Wissensch. **1874**, Nr. 19.

[8]) Drechsel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 140 [1868].

[9]) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1209 [1905].

[10]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1671 [1905].

[11]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 246 [1860].

[12]) Schmitt u. Glutz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 66 [1867].

[13]) Volhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 118 [1871].

[14]) Capitaine u. v. Hertling, D. R. P. 84 230; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1080, Ref. [1895]. — Possoz, Jahresber. d. Chemie **1858**, 242. — Thorn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **8**, 182 [1873].

[15]) Naumann u. Moeser, D. R. P. 183 022 [1905]; 208 999 [1907].

[16]) Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1191 [1891].

[17]) Droste, D. R. P. 199 583 [1906]. — Dammer, Chem. Technologie d. Neuzeit. Stuttgart 1910. Bd. I, S. 656.

[18]) Koepp & Co., D. R. P. 161 512 [1903]. — Elektrochem. Werke, D. R. P. 204 895 [1906]. — Goldschmidt, D. R. P. 111 078 [1897].

[19]) Boehringer & Söhne, D. R. P. Nr. 229 853 [1908].

[20]) Muth, D. R. P. 214 040 [1908].

[21]) Thompson, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 498.

[22]) Schmatolla, Apoth.-Ztg. **16**, 194 [1901].

[23]) Riechelmann, Chem. Centralbl. **1897**, I, 539. — Siebold, Jahresber. d. Chemie **1875**, 519. — Stolba, Jahresber. d. Chemie **1874**, 571.

[24]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 120 [1886]. — Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **8**, 521 [1869]. — Autenrieth u. Barth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 327 [1902].

Gegenwart von Carbonaten oder Sulfiten[1]). Durch Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium[2]). Eisenchlorid als Reagens auf Oxalsäure[3]).

Bestimmung: Bestimmung der Oxalsäure in Harn und Geweben beruht auf der Darstellung des Calciumoxalats, nachdem die mit HCl angesäuerte Flüssigkeit eingeengt und mit Äther extrahiert ist[4]); Bestimmung im Harn nach Neubauer[5]), nach Autenrieth und Barth[6]). Bestimmung in Exkrementen[7]), im Blut[8]). Bestimmung bei Pilzgärungen beruht auf der Reduktion von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure, 1 ccm $^1/_{10}$n-$KMnO_4$ = 45,01 mg Oxalsäure[9]). Bestimmung der Oxalsäure durch Titration mit $KMnO_4$ in saurer Lösung[10]). Oxalsäurebestimmung in Pflanzenteilen[11]), in sauren Rübenblättern[12]), in Früchten und Gemüsen[13]). Zur Fällung als Calciumsalz[14]).

Physiologische Eigenschaften: Oxalsäurebildung in Pflanzen: Das Calciumoxalat ist ein pflanzliches Ausscheidungsprodukt, in kalkfreien Nährböden können aber auch oxalatfreie Pflanzen gezogen werden (Caryophyllaceen)[15]). Die Entstehung der Oxalatkrystalle erfolgt ausschließlich in Vakuolen des Protoplasmas[16]); Bildung in Laubblättern[17]). Gehalt einzelner Pflanzen an Oxalsäure[18]). Der Gehalt ist im Sommer bei verschiedenen Pflanzen größer als im Herbst[19]). Beim Keimen bleibt der Gehalt der Rübensamenknäule an Calciumoxalat unverändert, während Alkalioxalat verschwindet[20]). Niedrige Temperatur erzeugt erhöhte Säurebildung[21]). Nitrate als Stickstoffnahrung der Pflanzen bilden reichlich Ammonsalze wenig Oxalsäure[22]). Über den Verbrauch in den Blättern während des Wachstums abgelagerter Oxalatdrüsen[23]). Die Pflanzen können den einmal als Oxalat deponierten Kalk nicht mehr nutzbar machen; nicht der Überschuß von Oxalsäure (von CO_2-Assimilation herrührend) wird gebunden, sondern der Überschuß an Kalk, dieser und nicht die Assimilation übt einen direkten Einfluß auf die Krystallbildung[24]). Die Muttersubstanz der Säure in Pflanzen ist nicht bestimmt, vielleicht Kohlehydrate; Oxalsäure als Abbau und Oxydationsprodukt in

---

[1]) Nath Das, Chem. News **99**, 302 [1909].

[2]) Castellana, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, 465 [1905].

[3]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **241**, 479 [1903].

[4]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 437 [1904]. — Mac Lean, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 20 [1909]. — Dakin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 57 [1907]. — Stradomsky, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **163**, 404 [1901]. — Serkowski u. Mozdzenski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 264 [1911].

[5]) Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **8**, 521 [1869]. — Fürbringer, Archiv f. klin. Medizin **18**, 154 [1876]. — Czapek, Prager Zeitschr. f. Heilkde. **2**, 350 [1881].

[6]) Autenrieth u. Barth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 327 [1902]. — Dagegen: Mac Lean, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 20 [1909].

[7]) Marfori, Annali di Chim. e di Farmacol. **12**, 250 [1890].

[8]) Gaglio, Annali di Chim. e di Farmacol. [4] **4**, 156 [1886].

[9]) Pringsheim, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **2**, 41.

[10]) Baxter u. Zanetti, Amer. Chem. Journ. **33**, 500 [1905]. — Schröder, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **15**, 321 [1909].

[11]) Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **101**, 354 [1885]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 403 [1888].

[12]) Bülow, Landw. Jahrbücher **47**, 359 [1900].

[13]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1232 [1907]. — Cipollina, Berl. klin. Wochenschr. **1901**, Nr. 20, 544.

[14]) Murmann, Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**, 305 [1909].

[15]) Amar, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 901 [1903].

[16]) Wakker, Botan. Centralbl. **33**, 360 [1888]. — Pringsheim, Jahrb. f. wissensch. Botanik **19**, 423 [1888].

[17]) Schimper, Botan. Ztg. **1888**, 81, 97, 113, 129, 145.

[18]) Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. **2**, 421.

[19]) Berthelot u. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 995, 1043 [1886]; Annales de Chim. et de Phys. [6] **10** [1887].

[20]) Doby, Landw. Versuchsstationen **70**, 155 [1909].

[21]) Mayer, Landw. Versuchsstationen **18**, 426 [1875].

[22]) Benecke, Botan. Ztg. **61**, 79 [1903].

[23]) Wehmer, Botan. Ztg. **1891**, 149; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **7**, 216 [1889]; **9**, 218 [1891]; Botan. Centralbl. **1889**, 141; Landw. Versuchsstationen **40**, 109, 439 [1892].

[24]) Amar, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1301 [1903]; Annales scient. nat. Bot. [8] **19**, 195 [1904].

grünen Pflanzen[1]); Bedeutung für die CO_2-Assimilation[2]). — Toxicität der Oxalsäure für die roten Epidermisschuppen höherer Pflanzen[3]); Einfluß des Calciumoxalats auf Rübenwurzelkrankheiten[4]).

Bildung durch niedere Organismen und Verhalten gegen diese. Oxalsäurebildung findet durch Aspergillus niger und andere Pilze in kalkfreien Nährböden wenig statt, nach Zusatz von Ammoniumnitrat oder Alkalinitrat als Stickstoffquelle dagegen reichliche Bildung, auch nach Zusatz von Alkali oder eines Kalksalzes; auf Säurezusatz (Ammonsulfat oder Ammonchlorid) unterbleibt die Bildung; bei höherer Temperatur wird sie vom Pilze verbrannt (über 30°), sie ist also ein Produkt unvollkommener Oxydation und als intermediäres Produkt des abbauenden Stoffwechsels anzusehen[5]). Bildung der Oxalsäure aus Kohlehydraten, „Oxalsäuregärung", besonders durch Aspergillus niger[6]), durch Hefearten, Saccharomyces Hansenii[7]); Bildung bei der alkoholischen Gärung durch verschiedene Organismen[8]); Bildung von Ammonoxalat aus Aminosäuren durch Aspergillus niger[9]); auf Peptonlösungen durch Pilze[10]); in Gelatinekulturen von Penicillium glaucum und anderen Pilzen[11]); in rubidiumhaltigen Nährlösungen durch Aspergillus niger[12]) und in eisenhaltigen bei Ammoniumnitratgegenwart[13]); auf Peptonlösungen und weinsaurem Ammonium durch Mucorarten[14]); Bildung freier Oxalsäure durch Aspergillus[15]), durch Sterigmatocystis nigra[16]). Wird die Atmung der Schimmelpilze durch Reizstoffe erhöht, so wird die Oxalsäureansammlung verringert[17]). Oxalsäurebildung aus organischen Säuren durch Bakterien (aus Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Malonsäure, Brenzweinsäure)[18]); aus Alkoholen[18]); aus Kohlehydraten, Stärke, Dextrin[18]); bei der Spaltungsatmung von Bakterien[19]). Nährwert der Oxalsäure für gewisse Schimmelpilze[20]), als Nährstoff für Harnsäurebakterien[21]), für Actinomyces odorifer[22]); Zersetzung durch Allescheria[23]), durch Penicillium glaucum[24]); Abspaltung von Am-

[1]) Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. **2**, 423.
[2]) Inghilleri, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 105 [1911].
[3]) Stracke, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1034.
[4]) Doby, Chem. Centralbl. **1909**, I, 88.
[5]) Wehmer, Botan. Ztg. **49**, 233 [1891]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **9**, 163 [1891]; Chem.-Ztg. **21**, 1022 [1897]; Beiträge zur Kenntnis einheimischer Pilze **1** [1893]; **2** [1895]. — Hansen, Annals of botany **11**, 549 [1895].
[6]) Wehmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **269**, 383 [1892]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **9**, 163, 223 [1891]; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **3**, 102 [1897]; Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. Berlin **1893**, 519. — Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **7**, 95 [1889]. — De Bary, Botan. Ztg. **44**, 400 [1886].
[7]) Emmerling, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **10**, 273 [1903]. — Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **7**, 94 [1889]. — Banning, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 395 [1902].
[8]) Zopf; Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres. Leipzig 1896. S. 397.
[9]) Emmerling, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **10**, 273 [1903]. — Heinze, Botan. Centralbl. **1904**, 95, 89. Ref.; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **14**, 9 [1905]. — Wehmer, Botan. Centralbl. **51**, 337 [1892].
[10]) Nitinsky, Jahrb. f. wissensch. Botanik **40**, 1 [1904]. — Wehmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **269**, 383 [1892]; Chem.-Ztg. **19**, 2088 [1895].
[11]) Hansen, Flora **72**, 88 [1889].
[12]) Benecke, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 487 [1895].
[13]) Wehmer, Botan. Ztg. **49**, 233 [1891].
[14]) Wehmer, Botan. Ztg. **49**, 70 [1891]. — Calmette, Annales de l'Inst. Pasteur **6**, 605 [1892]. — Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 331 [1902].
[15]) Wehmer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, 381 [1906].
[16]) Charpentier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 367 [1905]. — Wehmer, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **15**, 688 [1906].
[17]) Ono, Journ. of the College of sc. of Agriculture Tokyo **13**, 141 [1900].
[18]) Banning, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 395 [1902]. — Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **18**, 32 [1900].
[19]) Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 327 [1902].
[20]) Bruhne, Zopfs Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen **4**, 1 [1891]. — Wehmer, Botan. Ztg. **49**, 233 [1891].
[21]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **6**, 193 [1900].
[22]) Salzmann, Diss. Königsberg 1902.
[23]) Laborde, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 1 [1897].
[24]) Wehmer, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **9**, 163, 223 [1891]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **269**, 383 [1892].

moniak aus Oxamid durch Amidose[1]; nach Nägeli ist Oxalsäure oder Oxamid als Kohlenstoffquelle für Bakterien untauglich[2]), nach Reinke für gewisse Pilze tauglich[3]); oxalsaures Ammonium und Oxaminsäure als Stickstoffquelle für Bakterien[4]). Durch die gewöhnlichen Bodenbakterien[5]), sowie durch Fäulnisprozesse[6]) wird Oxalsäure nicht angegriffen. Oxalsäure wirkt hemmend auf die Entwicklung vieler Bakterien[7]); Einfluß auf die Farbstoffbildung fluorescierender Bakterien[8]); tötet in 10proz. Lösung die Hefe[9]); wirkt nicht (0,5proz.) auf Maltase ein[10]); toxische Wirkung auf Milzbrandsporen[11]); auf Paramaecium aurelia in 0,0001 Normallösung[12]); Förderung der Keimung der Conidien von Aspergillus durch Oxalsäure[13]); für Sproß-, Schimmel- oder Spaltpilze ist Oxalsäure im allgemeinen nicht giftig[14]).

Bildung und Verhalten der Oxalsäure im tierischen Organismus. Im gesunden Organismus findet keine oder nur sehr geringe Bildung von Oxalsäure statt, häufig dagegen in pathologischen Fällen[15]). — Über „Oxalurie"[16]). Einährung mit gemischter Kost bewirkt im menschlichen Harn eine größere Oxalsäureausscheidung als Fleischnahrung, bei reichlicher Fettzufuhr wird weniger ausgeschieden als bei vorwiegender Kohlehydratzufuhr[17]); nach Roubitschek dagegen vermehrt größere Fleischzufuhr die Ausscheidung[18]). Nach Klemperer sind pflanzliche Nahrungsstoffe die hauptsächlichsten Oxalsäurebildner[19]), nach Bakhoven die Kohlehydrate, ein großer Teil der Säure wird als intramediäres Stoffwechselprodukt weiter oxydiert[20]). Lang andauernde Glucosefütterung ruft beim Hunde Oxalurie hervor[21]); nucleinreiche Kost und Leim[22]), Gelatine[23]), oxalsäurehaltige Nahrungsmittel[24]), Natriumoxalat (subcutan injiziert)[25]) steigern die Ausscheidung; in geringeren Mengen scheinen jedoch Kohlehydrate, sowie eiweißreiche Kost (Hund) keinen Einfluß auf die Oxalsäurebildung zu haben[26]); Klemperer fand, daß ein Teil der Säure unabhängig von der Nahrung entstand[19]). Zunahme nach Allantoinfütterung (Kaninchen)[27]); Harnsäure per os (Hund, Kaninchen) vermehrt nicht[28]); bei Infektionskrankheiten tritt vermehrte Ausscheidung ein[29]), bei alimentärer

[1]) Shibata, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 384 [1904].
[2]) v. Nägeli, Untersuchung über niedere Pilze. München-Leipzig 1882. S. 67.
[3]) Reinke, Untersuchungen a. d. Botan. Inst. Göttingen **3**, 11 [1883].
[4]) Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 538; **2**, 570 [1902].
[5]) Vitali, Chem. Centralbl. **1896**, I, 47.
[6]) Vitali, Bolletino Chim. Farmac. **1895**, Nr. 21.
[7]) Maaßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 390 [1895].
[8]) Jordan, Botan. Gazette **27**, 19 [1899].
[9]) Will, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **16**, 151, 411 [1893]; **17**, 43 [1894]. — Löw, Münch. med. Wochenschr. **39**, 370 [1892]. — Lebedur, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1445. — v. Vietinghoff-Scheel, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **8**, 225 [1901].
[10]) Bokorny, Chem.-Ztg. **25**, 502 [1901]; **26**, 701 [1902].
[11]) Paul u. Krönig, Zeitschr. f. Hyg. **25**, 1 [1897].
[12]) Barrat, Journ. Chem. Soc. **74**, 100 [1904].
[13]) Duggar, Botan. Gazette **31**, 38 [1901].
[14]) Löw, Münch. med. Wochenschr. **39**, 570 [1892].
[15]) Baldwin, Journ. Expt. Med. **5**, 27 [1900]. — Gaglio, Malys Jahresber. d. Tierchemie **13**, 196 [1884]; **14**, 427 [1885].
[16]) v. Noordens Handb. d. Pathol. des Stoffw. Berlin 1907. **2**, 490. — Roubitschek, Prager med. Wochenschr. **1910**, 283. — Serkowski u. Mozdzenski, Ztschr. f. physiol. Chemie **70**, 264 [1911].
[17]) Stradomsky, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **163**, 404 [1901].
[18]) Roubitschek, Prager med. Wochenschr. **35**, 283 [1910].
[19]) Klemperer u. Tritschler, Zeitschr. f. klin. Medizin **44**, 337 [1902].
[20]) Bakhoven, Malys Jahresber. d. Tierchemie **32**, 362 [1903].
[21]) Baldwin, Journ. Expt. Med. **5**, 27 [1900].
[22]) Salkowski, Berl. klin. Wochenschr. **37**, 20, 434 [1900]. — Lommel, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **63**, 599 [1899].
[23]) Mohr u. Salomon, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **70**, 486 [1901].
[24]) Pierallini, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **160**, 173 [1900]. — Abeles, Wiener klin. Wochenschr. **1892**, Nr. 19/20.
[25]) Abeles, Wiener klin. Wochenschr. **1892**, Nr. 19/20.
[26]) Lüthje, Zeitschr. f. klin. Medizin **35**, 271 [1898]. — Lommel, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **63**, 599 [1899].
[27]) Luzzatto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 537 [1903].
[28]) Luzzatto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 225 [1903].
[29]) Mayer, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **90**, 425 [1907]. — Mohr u. Salomon, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **70**, 486 [1901]. — Autenrieth u. Barth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 327 [1902]. — Gegen Mayer s. Franke, Centralbl. f. inn. Medizin **29**, 1157 [1908].

Glucosurie, sowie bei Adrenalinglucosurie und den verschiedenen Diabetesformen nicht, in letztem Falle kann jedoch auch Vermehrung eintreten[1]); Ausscheidung bei Phthisis[2]), bei Lipomatosis univ.[3]). Die Säure kann im Tierorganismus entstehen aus Glucuronsäure, Glucose, Glykolsäure, Glyoxylsäure[4]), aus Zuckersäure, Malonsäure[5]), aus Äthylenglykol, Harnsäure[6])[7]), aus Parabansäure[8]), aus Glykokoll, Kreatin[9]); eine bestimmte Muttersubstanz ist nicht festgestellt, von einem Teil der im Organismus gebildeten Säuren ist es Harnsäure[10]). Zwischen Indican, Harnsäure und Oxalsäure besteht kein quantitativer Zusammenhang; nimmt die Menge der sauren Phosphate im Harn zu, so nimmt die Oxalsäureausscheidung gleichfalls zu und umgekehrt[11]). Am meisten Oxalsäure enthält die Milz, diese wie auch vielleicht Leber[6]) und Muskeln können Oxalsäure aus Harnsäure durch Oxydation bilden[12]); auch Gärungsvorgänge im Darmkanal kommen vielleicht für die Bildung der Säure in Betracht[13]). Sie ist kein Produkt der Leber-Urikolyse (Mensch)[14]).

In den tierischen Organismus eingeführte Oxalsäure wird nach einigen Autoren nicht verbrannt[15]), nach anderen dagegen zum größten Teil verbrannt (Kaninchen per os)[16])[17])[18]). Nach subcutaner Injektion (Kaninchen) erhält man $1^1/_2\%$ der Säure wieder[19]); je nachdem der Organismus (Kaninchen) reicher (Haferkalkfütterung) oder ärmer (reine Haferfütterung) an Kalk ist, kann durch ihn die resorbierte Oxalsäure unschädlich gemacht werden[19]); sie geht als Calciumsalz in das Blut über[20]). Nach Eingabe per os oder subcutan beim Hund oder Huhn findet man die Säure quantitativ im Harn wieder[15]). Alle Substanzen, die intermediär Oxalsäure bilden im Organismus, werden unverbrannt als solche ausgeschieden[21]). Durch den Organismus der Wiederkäuer wird Oxalsäure zerstört[17]). Durch den menschlichen Organismus wird Oxalsäure zum größten Teil zu CO_2 oxydiert, im Harn und Faeces finden sich nur Spuren wieder[18]); im Organismus kommt nicht nur durch geformte, sondern auch durch ungeformte Fermente eine Zerstörung der Säure zustande; bei Menschen mit herabgesetzten, oxydativen Funktionen (Diabetikern) ist diese Oxalatzerstörung durch die Körperenzyme offenbar gering, da die Ausscheidung bei ihnen größer ist[22]); die Vorstufe der Oxalsäurebildung im tierischen Organismus ist wahrscheinlich die Oxalursäure (Salkowski). Durch Leberbrei wird die Säure nicht zerstört[8]). Zersetzung des Natriumsalzes durch Blut, Oxalsäurewirkung[23]).

[1]) Luzzatto, Malys Jahresber. d. Tierchemie **34**, 914 [1905]. — v. Moraczewski, Zeitschr. f. klin. Medizin **51**, 475 [1904].

[2]) Franke, Centralbl. f. inn. Medizin **29**, 1157 [1908].

[3]) Kisch, Berl. klin. Wochenschr. **1892**, Nr. 15.

[4]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 57 [1907]. — Meyer, Zeitschr. f. klin. Medizin **47**, 1./2. Heft [1902].

[5]) Lüthje, Zeitschr. f. klin. Medizin **35**, 271 [1898].

[6]) Salkowski, Berl. klin. Wochenschr. **37**, 20, 434 [1900]. — Lommel, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **63**, 599 [1899].

[7]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 415 [1896]. — Adler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 207 [1907]. — Jastrowitz, Biochem. Zeitschr. **28**, 34 [1910].

[8]) Pohl, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, 308 [1910].

[9]) Lommel, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **63**, 599 [1899]. — Klemperer u. Tritschler, Zeitschr. f. klin. Medizin **44**, 337 [1902].

[10]) Tomaszewski, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **7**, 215 [1909].

[11]) Serkowski u. Mozdzenski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 264 [1911].

[12]) Cipollina, Berl. klin. Wochenschr. **38**, 544 [1901]. — Jastrowitz, Biochem. Zeitschr. **28**, 34 [1910].

[13]) Baldwin, Journ. Expt. Med. **5**, 27 [1900].

[14]) Stookey u. Leonard, Proc. Soc. Exp. Biol. a Med. **5**, 123 [1908].

[15]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 415 [1896]; Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, Heft 1 [1910]. — Gaglio, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **22**, 235 [1887]; **31**, 281 [1893].

[16]) Autenrieth u. Barth, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 327 [1902]. — Dakin, Journ. of biol. Chemistry **3**, 57 [1907].

[17]) Zuntz u. Nathusius, Biedermanns Centralbl. f. Agriculturchemie **26**, 533 [1897].

[18]) Marfori, Ann. di Chim. e Farmacol. **12**, 250 [1890]; **25**, 5 [1897].

[19]) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 141 [1902].

[20]) Mills, Malys Jahresber. d. Tierchemie **15**, 200 [1886].

[21]) Pohl, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **8**, 308 [1910], gegen Tomaszewski, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **7**, 215 [1909].

[22]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. **2**, 69ff. — v. Moraczewski, Zeitschr. f. klin. Medizin **51**, 475 [1904].

[23]) Klemperer, Internat. Beiträge z. inn. Medizin **2**, 195 [1902].

Die Oxalsäure und ihre Salze sind giftig. Die lokale Wirkung ist eine ätzende; die entfernte Wirkung, welche bei der starken Resorptionsfähigkeit des Organismus für die Säure und deren Alkalisalze rasch eintritt, bezieht sich auf Blut, Zentralnervensystem und Herz, wahrscheinlich durch Entziehung des für den Lebensprozeß nötigen Calciums. Die Wirkung äußert sich durch Verminderung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes (0,6 g genügen, dem Blute den Calciumgehalt zu entziehen), seiner Alkalescenz und Zunahme des Zuckergehaltes; Stoffwechsel und Körpertemperatur sinken, wie die Leistungsfähigkeit des Muskels; die Harnkanälchen der Niere werden durch Calciumoxalat verlegt, der Harn enthält Eiweiß, Zylinder und Oxalatkrystalle; Tod durch diastolischen Herzstillstand tritt ein[1]). Oxalsäurehaltige Nahrungsmittel können Veranlassung zu chronischer Vergiftung sein; beim Genuß oxalsäurehaltiger Organe (Milz, Lunge u. a.) scheidet der menschliche Organismus nicht nur von ihm gebildete, sondern auch präformierte Oxalsäure der Nahrung aus (Kobert). Oxalsäure per os (Tier) bewirkt vermehrte Harnsäureausscheidung[2]). Abführende Wirkung[3]). Natriumoxalat ist für Hühner subcutan injiziert giftig, per os nicht[4]); chronische Vergiftung bei ihnen und deren Beziehung zur Ätiologie und Beriberi[5]). Oxalsäurevergiftung tritt nach Futtermitteln (Rübenblättern) auf, wenn die Bedingungen für die Unschädlichkeit des Futters (Zusatz von $CaCO_3$) nicht erfüllt sind[6]). Die Lähmung des Froschherzens durch Oxalsäurevergiftung kann durch Calcium- oder Strontiumzufuhr nachträglich aufgehoben werden; diese Gegenwirkung beruht nicht auf Entfernung der Säure, sondern auf Ersatz verloren gegangener Zellbestandteile[7]). Alkalioxalatlösung vermindert die Kohlensäureabgabe des überlebenden Froschherzens[8]). Kaliumoxalat vermehrt die koagulierende Wirkung der Schlangengifte für Fibrinogenlösungen[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Oxalsäure krystallisiert in monoklinen Säulen vom Schmelzp. 98° (+ 2 H_2O); bei 100° oder beim Stehen über konz. H_2O wasserfrei[10]) vom Schmelzp. 189,5°, 186—187°, 184,3°. Sublimiert bei 150—160° unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein in H_2O, CO, CO_2, HCO_2H, bei hoher Temperatur in CO_2 und CO. Spez. Gewicht 1,653 bei 18,5°/4°. Spez. Wärme (H_2O-freie Säure) = 0,2941 + 0,00167 A. Molekularbrechungsvermögen (+ 2 H_2O) = 37,62; (H_2O-frei) = 25,6. Lösungswärme (für 1 Mol. krystallinische Säure) = 8,560 Cal. Molekularverbrennungswärme 60,2 Cal. Dissoziation[11]). Elektrisches Leitungsvermögen[12]); Elektrolyse[13]); Absorptionsspektrum[14]). — In H_2O löslich bei 15° 7 T., bei 65° 3,7 T.; in 2,5 T. Alkohol (kalt) löslich, leicht in heißem unter teilweiser Bildung von Oxaläther; in Äther löslich (1,26 : 100). Über Zersetzung und Haltbarkeit von Oxalsäurelösungen[15]). Wasserentziehende Mittel zerlegen die Säure in CO_2 und CO; die reduzierende Wirkung der Säure beruht auf diesem Zerfall. Einfluß

[1]) Koch, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **14**, 152 [1881]. — Murset, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **19**, 335 [1885]. — Neuberger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 46 [1890]. — Fränkel, Zeitschr. f. klin. Medizin **2**, 664 [1881]. — Krohl, Malys Jahresber. d. Tierchemie **21**, 442 [1892]. — Geue, Inaug.-Diss. Würzburg 1891. — Harnack u. v. d. Leyen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 205 [1900]. — Decottignies, Thèse de Paris 1902. S. 132. — Corbey, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **10**, 293 [1902]. — Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. **2**, 69ff.

[2]) Montuori, Rend. della R. Accad. d. sc. di Napoli **12** [1901], gegen Abeles, Wiener klin. Wochenschr. **1892**, Nr. 19/20.

[3]) Chiari, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 434 [1910].

[4]) v. Vietinghoff-Scheel, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **8**, 225 [1901].

[5]) Treutlein, Verhandl. d. phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg [N. F.] **38**, 323 [1907].

[6]) Caspari, Biedermanns Centralbl. f. Agriculturchemie **26**, 529 [1897].

[7]) Januschke, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 375 [1909].

[8]) Thunberg, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 430 [1909].

[9]) Mellanby, Journ. of Physiol. **38**, 442 [1909].

[10]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 80 [1894].

[11]) Lescoeur, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 431 [1887].

[12]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 281 [1889].

[13]) Bunge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 78 [1876]. — Petersen, Chem. Centralbl. **1897**, II, 519. — Salzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 893 [1902].

[14]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].

[15]) Carles, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 576. — Villiers, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1349 [1897]. — Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 298 [1898]. — Jorisson, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1084; Zeitschr. f. angew. Chemie **1899**, 521.

von Katalysatoren bei der Oxydation der Lösungen[1]). Oxydation der Oxalsäure durch MnO_2 + verdünnte H_2SO_4 zu CO_2 (Analyse des Braunsteins)[2]), durch $KMnO_4$ bei 35—40° zu CO_2 (Titerstellung der Permanganatlösung), durch Silberoxyd zu CO_2[3]). Oxalsäure reduziert Goldlösung, Jodsäure, Chromsäure, Eisenoxydsalze; Verhalten gegen festes Kaliumbichromat[4]). Zink und Schwefelsäure reduzieren zu Glykolsäure; elektrolytische Reduktion zu Glykolsäure[5]). $SOCl_3$ wirkt wasserentziehend auf Oxalsäure[6]). Entwässerte Säure ist zu Kondensationsreaktionen verwendbar[7]). Verhalten gegen Königswasser[8]).

Salze der Oxalsäure:[9]) Sie bildet neutrale, saure und Doppelsalze. In H_2O löslich sind nur die Alkalisalze. Die neutralen Salze reagieren neutral (Anwendung in der Alkalimetrie). Die übrigen Salze sind löslich in Mineralsäuren. Beim Glühen werden sie zersetzt. — $(CO_2NH_4)_2$ + H_2O; $(COOH)\cdot(COONH_4)$ + H_2O. — Hydroxylaminsalz: $(NH_2OH)_2\cdot(COOH)_2$. — Saures Hydrazinoxalat: $(NH_2)_2(COOH)_2$. — $(CO_2Li)_2$; $(CO_2H)\cdot(CO_2Li)$. — $(CO_2Na)_2$; $(CO_2Na)\cdot(CO_2H)$ + H_2O. — $(CO_2K)_2$ + H_2O; $(COOK)(CO_2H)$ + H_2O, + $1/2$ H_2O; Sauerkleesalz: $(CO_2K)\cdot(CO_2H)_2$ + 2 H_2O [+ $(CO_2H)(CO_2K)$]. — $(CO_2Rb)_2$ + 2 H_2O; $(CO_2H)(CO_2Rb)$. — $(CO_2)_2Be$ + 3 H_2O, bildet Doppelsalze[10]). — $(CO_2)_2Mg$ + 2 H_2O; Doppelsalze. — $(CO_2)_2Ca$ + H_2O, + 3 H_2O, unlöslich in H_2O und Essigsäure (Trennung von Ca und Mg in der Analyse); Vorkommen in der Natur siehe oben; Doppelsalze. $(CO_2)_2Sr$ + H_2O, + $2^1/_2$ H_2O; $[(CO_2H)(CO_2)]_2Sr$ + 2 H_2O. — $(CO_2)_2Ba$ + H_2O, + 2 H_2O; $(C_2O_4H)_2Ba$ + 2 H_2O. — $(CO_2)_2Zn$ + 2 H_2O. — $(CO_2)_2Cd$, + 3 H_2O; Doppelsalze. $(CO_2Hg)_2$; $(CO_2)_2Hg$, explosiv; Doppelsalze. — Aluminiumdoppelsalze[11]). — $(C_2O_4)_3Y_2\cdot 9\,H_2O$. — $(C_2O_4)_3La_2\cdot 9\,H_2O$; $(C_2O_4La)_3\cdot 11\,H_2O$; $C_2O_4La\cdot 3\,H_2O$. — $TlH(CO_2)_4$ + 3 H_2O. — $TlH_2(CO_2)_5$ + 3 H_2O[12]). — Titanoxalate[13]). — Zinkoniumoxalate[14]). — Thoriumoxalate[15]). — $(C_2O_4)_3Ce_2\cdot 10\,H_2O$, 9 H_2O, 11 H_2O; $C_2O_4Ce\cdot 3\,H_2O$. — $(CO_2)_2Sn$; Doppelsalze[13]). — $(CO_2)_2Pb$; Doppelsalze[16]). — $(C_2O_4H)_3Bi\cdot 7^1/_2\,H_2O$, 6 H_2O; $(C_2O_4)_3Bi_2\cdot H_2O$; $(COOH)(CO_2)\cdot BiO$; $(HO)\cdot Bi(CO_2)_2$; Doppelsalze[17]). — $(COOK)_3(CO_2)_3As\cdot 3\,H_2O$. — Antimonoxalate[18]). — $(C_2O_4)_3Di_2\cdot 10\,H_2O$; Doppelsalze[19]). — $(C_2O_4)_3Cr_2\cdot 3\,H_2O$; Doppelsalze[19]). — $(C_2O_4)_3Sm_2\cdot 10\,H_2O$; Doppelsalze[19]). — $(C_2O_4)_3Cr_2\cdot 6\,H_2O$, zerfließliche, schwarze Krystalle; Doppelsalze. — Molybdänoxalate[20]). — Wolframoxalate (Rosen-

---

[1]) Jorisson u. Reicher, Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, 142 [1899]. — Seekamp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 113 [1862].

[2]) Schröder, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **16**, 270 [1910].

[3]) Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3963 [1905].

[4]) Werner, Journ. Chem. Soc. **53**, 609 [1888].

[5]) Avery u. Dales, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2236 [1899].

[6]) Meyer, Monatshefte f. Chemie **22**, 415 [1901].

[7]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1078 [1884]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 15 [1884].

[8]) Longi, Gazzetta chimica ital. **11**, 506 [1881].

[9]) Lenssen u. Souchay, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 31 [1856]; **100**, 308 [1856]; **102**, 35 [1857]; **103**, 308 [1857]; **105**, 245 [1858]. — Rammelsberg, Jahresber. d. Chemie **1854**, 387; **1855**, 463. — Schabus, Jahresber. d. Chemie **1854**, 392. — Nichols, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 532. — Wyrenhoff, Bulletin de la Soc. Franc. Minéral **24**, 110 [1901]. — Elektrochem. Werke, D. R. P. 144 150 [1902].

[10]) Wyronhoff, Bulletin de la Soc. Franc. Minéral **25**, 71 [1902].

[11]) Collin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 315 [1870]. — Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **11**, 182 [1896].

[12]) Rabe u. Steinmetz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4447 [1902]. — Abegg u. Spencer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **37**, 88 [1903]; **46**, 406 [1905].

[13]) Péchard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 30 [1894]. — Stähler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2619 [1905].

[14]) Venable u. Baskerville, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 13 [1897].

[15]) Brauner, Journ. Chem. Soc. **73**, 951 [1898].

[16]) Reis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1174 [1881]. — Pelouze, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **42**, 206 [1842].

[17]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 205 [1859]. — Allan, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 728 [1903].

[18]) Svenssen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 314 [1870]. — Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 290 [1899].

[19]) Clève, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 364 [1885].

[20]) Atterberg, Jahresber. d. Chemie **1872**, 262. — Péchard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 1052 [1889]. — Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **4**, 362 [1893]; **21**, 16 [1899].

heim). — Uranoxalate[1]); Doppelsalze. — $(CO_2)_2Mn \cdot 2^1/_2 H_2O$, $3 H_2O$. — $(CO_2)_2Fe \cdot 2 H_2O$; $(CO_2)_6Fe_2 + 7 Fe_2O_3 + 9 H_2O$; Doppelsalze. — $(CO_2)_2Co \cdot 2 H_2O$; Doppelsalze[2]). — $(CO_2)_2Ni \cdot 2 H_2O$; Doppelsalze[3]). Rhuteniumoxalate[4]). — $(COOH)_2(CO_2)_2Pd$; Doppelsalze[5]). — Platindoppelsalze[6]); Platoxalsäure $Pt(OC_2O_2OH)_2 \cdot 2 H_2O$. — Iridiumoxalat[7]). — $6 Cu(CO_2)_2 \cdot H_2O$; Doppelsalze. — $(CO_2Ag)_2$, explodiert bei 140°, Doppelsalze.

Derivate der Oxalsäure: Monomethylester $(COOH) \cdot (COOCH_3)$. Aus dem Diäthylester und Kaliummethylat in Methylalkohol[8]). Siedep. 108—109° bei 12 mm. Schmelzp. zwischen 30 und 40°.

Dimethylester $(COOCH_3)_2$. Durch Lösen von bei 100° getrockneter Säure in heißem Methylalkohol[9]). Schmelzp. 54°. Siedep. 163,3°.

Monoäthylester $(COOH)(COOC_2H_5)$. Aus wasserfreier Oxalsäure und abs. Alkohol bei 135°[10]). Siedep. 117° bei 15 mm. Wird durch H_2O gespalten.

Diäthylester $(COOC_2H_5)_2$. Durch Einleiten von Alkoholdampf in ein Gemisch wasserfreier Säure und abs. Alkohols bei 100°[11]). Siedep. 185°; 186°; 85° bei 10,8 mm. Spez. Gewicht 1,08563 bei 15°. Wird durch heißes H_2O gespalten.

Methyläthylester $(CO_2CH_3) \cdot (CO_2C_2H_5)$. Aus $(CO_2CH_3)(COCl)$ und Äthylalkohol bei 0°[12]). Siedep. 173,7°.

Äthylenester $\begin{matrix} COOCH_2 \\ | \\ COOCH_2 \end{matrix}$. Schmelzp. 143°. Siedep. 197° bei 3 mm[13]).

Menthylester $(CO_2C_{10}H_{19})_2$. Schmelzp. 67°. $[\alpha]_D = -104{,}00°$ ($c = 5$ in $CHCl_3$)[14]).

Oxalylchlorid $(COCl)_2$. Aus Oxalsäure[15]) oder Diäthyloxalat[16]) und PCl_5. Siedep. 70°. Raucht an der Luft.

Oxaminsäure $(COOH) \cdot (CONH_2)$. Durch Oxydation von Aminosäuren, Leim, Eiweiß, Milchsäure, Äpfelsäure u. a. durch $KMnO_4$ in ammoniakalischer Lösung[17]). Darstellung aus saurem Ammoniumoxalat bei 140°[18]), aus Oxamäthan $NH_2C_2O_2OC_2H_5$ durch NH_3[19]). Schmelzp. 210° unter Zersetzung. Löslich in H_2O, wenig in abs. Alkohol. Die Oxaminsäure geht (per os oder injiziert) in den Hundeharn zum größten Teil als solche oder als Calciumsalz[20]), ein Teil scheint in Harnstoff überzugehen[21]); die Säure selbst ist ungiftig, während ihr Äthylester giftig ist (Schwarz). — Salze[22]).

[1]) Rosenheim; Kohlschütter u. Rossi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1472, 3619 [1901].

[2]) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 251 [1881]; Zeitschr. f. anorgan. Chemie **11**, 418, 435 [1896]; **17**, 460 [1898]. — Wehrmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2325 [1891]; Zeitschr. f. anorgan. Chemie **4**, 133 [1893]. — Copaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1214 [1902].

[3]) Rautenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 360 [1860].

[4]) Leidié, Annales de Chim. et de Phys. [6] **17**, 309 [1889]. — Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 422 [1886].

[5]) Vèzes, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 172 [1899].

[6]) Söderbaum, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 188 [1886]. — Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **12**, 50 [1896]. — Vèzes, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 875 [1898]; **21**, 481 [1899]. — Blondel, Annales de Chim. et de Phys. [8] **6**, 81 [1905].

[7]) Palmaer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3815 [1890].

[8]) Salomon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1509 [1875].

[9]) Erlenmeyer, Jahresber. d. Chemie **1874**, 572.

[10]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2413 [1883].

[11]) Steyrer u. Seng, Monatshefte f. Chemie **17**, 614 [1896].

[12]) Wiens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 295 [1889].

[13]) Bischoff u. Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2941 [1894].

[14]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1578 [1909]. — Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2474 [1902]. — Zelikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1378 [1904].

[15]) Staudinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3558 [1908]. — Jones u. Tasker, Proc. Chem. Soc. **24**, 271 [1908].

[16]) Fauconnier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, II, 110 [1892].

[17]) Halsey, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 325 [1898]. — Kutscher u. Schenk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2928 [1904]; **38**, 455 [1905].

[18]) Ost u. Mente, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3229 [1886].

[19]) Oelkers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1569 [1889].

[20]) Ebstein u. Nicolaier, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **148**, 366 [1897]. — Halsey, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 325 [1898].

[21]) Schwarz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 440 [1896]; **41**, 60 [1898].

[22]) Engström, Jahresber. d. Chemie **1856**, 453. — Bacaloglio, Jahresber. d. Chemie **1860**, 244.

Oxamid $(CO_2NH_2)_2$. Sekundäres Oxydationsprodukt von Eiweiß[1]); aus Ammonoxalat durch Erhitzen[2]), aus Cyanverbindungen[3]). Schmelzp. 417—419° unter Zersetzung (im geschlossenen Röhrchen). Sublimiert bei 205°. In H_2O wenig löslich. Der tierische Organismus ist nicht imstande, Oxamid zu verbrennen, Bildung von Harnsand und steinartigen Konkrementen[4]); bei Säugetieren ruft es Glucosurie hervor[5]).

Oximid $\begin{matrix} CO \\ \vdots \\ CO \end{matrix}\!\!>\!NH$. Aus Oxaminsäure, PCl_5, $POCl_3$ durch Erwärmen[6]). Wenig in H_2O lösliche Prismen.

Nitril, Dicyan $(CN)_2$. Kommt in Hochofengasen in geringer Menge vor; bildet sich beim Glühen von Cyanquecksilber[7]). Farbloses Gas von stechendem Geruch, welches mit roter Flamme brennt. Bei —25° flüssig. Siedep. —21°; bei —34° fest (Krystalle). Spez. Gewicht 0,866.

Oxalursäure.

Mol.-Gewicht 132,04.

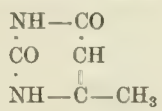
Zusammensetzung: 27,26% C, 3,06% H, 48,47% O, 21,21% N.

$$C_3H_4O_4N_2.$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CO \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$$

Vorkommen: Im normalen, menschlichen Harn als Ammoniumsalz[8]).

Bildung: Aus Eiweißkörpern durch Oxydation mittels $KMnO_4$ [9]); aus Methyluracil



durch Oxydation mittels $KMnO_4$ [10]); aus Parabansäure $\begin{matrix} CO-NH \\ | \\ CO-NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ durch Alkali[11]); aus Alloxan $OC\!<\!\begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix}\!>\!CO$ durch HCN und K_2CO_3 [12]); aus Harnstoff und Äthyloxalsäurechlorid $ClOC \cdot COOC_2H_5$ entsteht der Äthylester[13]).

Darstellung: Aus dem Harn[14])[15]).

Nachweis: Das Ammonsalz wird durch $CaCl_2$ aus H_2O erst in der Hitze und zwar als Ca-Oxalat gefällt.

Physiologische Eigenschaften: In den Tierkörper eingeführte Säure wird in Oxalsäure übergeführt und vollkommen verbrannt[15]). Das Ammoniumsalz erzeugt bei Säugetieren (per os und subcutan) Glykosurie[5]). Oxalursäure ruft bei innerlicher Verabreichung keine Vergiftung hervor[16]).

1) Kutscher u. Schenk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 455 [1905].
2) Dumas, Annales de Chim. et de Phys. [2] **44**, 129 [1830]; **54**, 240 [1833].
3) Attfield, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 128 [1863]. — Playfair, Jahresber. d. Chemie **1849**, 293.
4) Ebstein u. Nicolaier, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **148**, 366 [1897].
5) Krohl, Arbeiten a. d. Pharmaz. Inst. zu Dorpat **7**, 130 [1891].
6) Ost u. Mente, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3229 [1886].
7) Gay-Lussac, Gilberts Annalen **53**, 139 [1816]. — Jacquemin, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 140 [1885].
8) Schunck, Jahresber. d. Chemie **1866**, 749. — Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **7**, 225 [1868].
9) Seemann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 229 [1905].
10) Offe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **353**, 267 [1907].
11) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **26**, 287 [1838].
12) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 53 [1860].
13) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 644 [1871].
14) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 437 [1900].
15) Luzzatto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 225 [1903].
16) Neuberg, Diss. Dorpat 1893.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, in H_2O schwer lösliches Krystallpulver. Molekulare Verbrennungswärme 207,7 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[1]. Geht durch längeres Kochen mit H_2O in Oxalsäure und Harnstoff über. $POCl_3$ bei 200° führt in Parabansäure über[2].

Salze:[3] $C_3H_3NH_4O_4N_2$, in heißem H_2O lösliche, seidenglänzende Nadeln. — $C_3H_3NaO_4N_2$, schwer löslich in H_2O. — $C_3H_3KO_4N_2 + H_2O$, löslich in H_2O. — $C_3H_2CaO_4N_2 + H_2O$, $+ 2\,H_2O$. — $C_3H_2BaO_4N_2 + 2\,H_2O$. — $C_3H_3PbO_4N_2$. — $C_3H_3Ag \cdot O_4N_2$, Nadeln aus H_2O.

Äthylester $H_5C_2O_2C \cdot CO \cdot NHCONH_2$. Aus dem Silbersalz und CH_3J[4]. Nadeln (aus Äther) vom Schmelzp. 177—178° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem H_2O.

Amid (Oxalan) $H_2N \cdot OC \cdot CONHCONH_2$. Durch Oxydation von Leim und Hühnereiweiß[5][6]; aus Alloxan[7]; aus Oxalursäureester[8]. Nadeln (aus H_2O) vom Zersetzungsp. um 310°; sublimiert bei 260°. Unlöslich in Alkohol, Äther, kalter konz. HCl; aus konz. H_2SO_4-Lösung durch H_2O fällbar. Zerfällt durch Kochen mit H_2O in Oxalsäure, Harnstoff, Ammoniak.

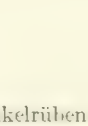
Formyloxalursäure $HO_2C \cdot CO \cdot NHCONH \cdot OHC + 3\,H_2O$ (bei 100°). Aus Oxalsäure und Formylharnstoff[9]. Nadeln (aus H_2O) vom Schmelzp. 175° (unter Aufschäumen). Löslich in H_2O, wenig in Alkohol.

Malonsäure (Propandisäure).

Mol.-Gewicht 104,04.

Zusammensetzung: 34,60% C, 3,88% H, 61,52% O.

$C_3H_4O_4$.



Vorkommen: In Runkelrüben als Calciumsalz; in den Inkrustationen der Verdampfungsapparate von Zuckerfabriken[10].

Bildung: Bei der Oxydation von Allylen oder Propylen mittels $KMnO_4$[11], von Quercit mittels $KMnO_4$[12], von Äpfelsäure[13] oder Fleischmilchsäure[14] mittels $K_2Cr_2O_7$; aus Barbitursäure $CH_2\begin{matrix}CONH\\CONH\end{matrix}CO$ durch heißes Alkali[15]; aus Cyanessigsäure durch Kochen mit Säuren oder Alkalien[16]; aus Acetontricarbonsäureester durch Alkali[17]; aus Hexabrommethyläthylketon[18]; aus β-Dichloracrylsäureester $CCl_2 : CH \cdot CO_2C_2H_5$[19].

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 287 [1889].
[2]) Grimaux, Annales de Chim. et de Phys. [5] **11**, 367 [1877].
[3]) Waage, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 30 [1861].
[4]) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 157 [1874]. — Salomon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 374 [1876].
[5]) Seemann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 229 [1905].
[6]) Zickgraf, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 259 [1904]. — Kutscher u. Schenk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2928 [1904]; **38**, 455 [1905].
[7]) Schischkow u. Roesing, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 255 [1858]. — Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 48 [1860].
[8]) Salomon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 375 [1876].
[9]) Gorski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2048 [1896].
[10]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1183 [1881].
[11]) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 97 [1867].
[12]) Kiliani u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1763 [1896].
[13]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 251 [1858].
[14]) Dossios, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 449.
[15]) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 143 [1864].
[16]) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 349 [1864]. — Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 352 [1864].
[17]) Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1284 [1899].
[18]) Demole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1714 [1878].
[19]) Wallach u. Hunäus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 25 [1878].

Darstellung: Durch Zerlegung von aus chloressigsaurem Kalium und Cyankalium gebildeter Cyanessigsäure durch konz. HCl und Einleiten von HCl-Gas[1]) oder durch Kochen mit Alkali[2]). Darstellung aus Chloressigsäureäthylester und KCN und Zerlegung durch HCl[3]).

Bestimmung der Malonsäure und ihrer Salze durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung[4]). Chronometrische Methode mit Hilfe von Mercuriacetat[5]).

Physiologische Eigenschaften: Malonsäure kann durch Hefen assimiliert werden[6]); das Ammonsalz als Nährstoff für Aspergillus niger[7]). Einwirkung auf die alkoholische Gärung[8]). Überführung in Oxalsäure durch Bakterien[9]); Vergärung durch Bakterien der Harnsäure[10]). Sie wird als solche oder als Natriumsalz per os verabreicht oder subcutan oder intravenös injiziert zum größten Teil vom tierischen Organismus (Hund) verbrannt, ein kleiner Teil scheint unverändert oder als Oxalsäure in den Harn überzugehen[11]). Sie ist etwas giftiger als Essigsäure, wahrscheinlich infolge der Kohlensäure, die sich im Organismus aus ihr bildet[12]). Malonsäure ist ein Harnsäurebildner (Huhn per os)[13]); sie vermehrt die Harnsäure um ca. 100%, wahrscheinlich wird sie nicht direkt von der Leber in diese umgewandelt, sondern über Tartronsäure. Malonsäurelösung vermindert die CO_2-Abgabe im überlebenden Froschmuskel[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Malonsäure bildet Blättchen vom Schmelzp. 132°; 130,3°. Molekulare Verbrennungswärme 207,9 Cal. Spez. Wärme $0{,}2473 + 0{,}0_2144\,t$. Neutralisationswärme[15]). Elektrisches Leitungsvermögen[16]). Elektrolyse[17]). Esterifizierung[18]). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und CH_3COOH. Löslich in H_2O (73,5 : 100 bei 20°), in Alkohol und Äther (8 : 100 bei 15°). Über 66° spaltet die Säure in wässeriger Lösung CO_2 ab unter Bildung von Essigsäure. HNO_3 spaltet 2 Mol. CO_2 ab. Durch PCl_5 entsteht das Chlorid. Einwirkung von Jod in Pyridinlösung auf Malonsäure[19]). Malonsäure und ihre Ester kondensieren sich leicht mit Aldehyden[20]); mit Furfurol bei Gegenwart von Aminsäuren bei 100°[21]); die dialkylierten Malonsäuren dagegen reagieren nicht mit ihnen[22]). Charakteristische Reaktion: Erwärmt man Malonsäure mit Essigsäureanhydrid, entsteht eine gelbrote Säure $C_{11}H_4O_8$, die in Eisessig gelöst gelbgrüne Fluorescenz hervorruft.

Salze:[23]) Sie sind meist in H_2O schwer löslich, abgesehen von den Alkalisalzen. — $CH_2(CO_2H)(CO_2Li)$; $CH_2(CO_2Li)_2$. — $CH_2(CO_2NH_4)_2$. — $CH_2(CO_2H)(CO_2Na) + H_2O$,

---

[1]) Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **33**, 574 [1880]. — Phelps u. Tillotson, Amer. Journ. Sc. Silliman [4] **26**, 267 [1908].

[2]) Conrad, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 125 [1880].

[3]) Petriew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 64 [1878].

[4]) Durand, Annales de Chim. analyt. appl. **8**, 330 [1903].

[5]) Denigès, Annales de Chim. et de Phys. [8] **12**, 394 [1907].

[6]) Laurent, Annales de la Soc. Belg. de Microscopie **14**, 29 [1890].

[7]) Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 538 [1902].

[8]) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1909].

[9]) Banning, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 395 [1902].

[10]) Ulpiani u. Cingolani, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 377 [1905].

[11]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 413 [1896]. — Marfori, Annali di Chim. e Farmacol. **23**, 193 [1896]. — Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 251 [1858]. — Heymans, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1889**, 168. — Krohl, Arbeiten a. d. Pharmakol. Inst. zu Dorpat **7**, 130 [1891].

[12]) Fodera, Arch. di Farmacol. sperim. **14** [1894].

[13]) Wiener, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902]. — Conrad, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 25 [1880]

[14]) Thunberg, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 430 [1909].

[15]) Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 184 [1894].

[16]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 272 [1889]. — Bethmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **5**, 402 [1890]. — Korthright, Amer. Chem. Journ. **18**, 369 [1896].

[17]) Petersen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **33**, 698 [1900].

[18]) Phelps u. Tillotson jun., Amer. Journ. of Sc. [4] **26**, 243, 253 [1908].

[19]) Ortoleva, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**, I, 214 [1900].

[20]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2596 [1898].

[21]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **7**, 49 [1909].

[22]) Claison u. Crimson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 144 [1883]. — Komnenos, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 168 [1883].

[23]) Finkelstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 338 [1865]. — Haushofer, Jahresber. d. Chemie **1881**, 699. — Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 185 [1894]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, II, 400 [1889]. — Scholz, Monatshefte f. Chemie **29**, 439 [1908].

$+ {}^1/_2\,H_2O$; $CH_2(CO_2Na)_2 + H_2O$. — $CH_2(CO_2H)(CO_2K) + {}^1/_2\,H_2O$; $CH_2(CO_2K)_2 + 2\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Mg + {}^1/_2\,H_2O$, $+ H_2O$, $+ 2\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Ca$, $+ 2\,H_2O$, $+ 4\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Sr$. — $CH_2(CO_2)_2Ba + 2\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Zn + 2\,H_2O$, $+ 2{}^1/_2\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Cd$. $+ 4\,H_2O$, $+ 12\,H_2O$. — Hg-Verbindungen[1]. — $[CH_2(CO_2)_2]_3La_2 + 5\,H_2O$. — $[CH_2(CO_2)_2]_3Y_2 + 5\,H_2O$, $+ 8\,H_2O$. — $[CH_2(CO_2)_2]_3Pr_2 + 6\,H_2O$. — $[CH_2(CO_2)_2]_3Nd_2 + 5\,H_2O$. — $[CH_2(CO_2)_2]_3Sa + 6\,H_2O$. — $[CH_2(CO_2)_2]_3Gd_2 + 8\,H_2O$. — $[CH_2(CO_2)_2]_3Er_2 + 10\,H_2O$. — $[CH_2(CO_2)_2]_3Ce_2 + 5\,H_2O$, $+ 6\,H_2O$; $[CH_2(CO_2)_2]_3Ce_2 \cdot CH_2(CO_2H)_2 + 6\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Pb$, löslich in Essigsäure. — $[CH_2(CO_2)_2]_3CrK_3 + 3\,H_2O$, löslich in H_2O. — $CH_2(CO_2)_2 \cdot UrO_2 + 3\,H_2O$, unlöslich in H_2O. — $CH_2(CO_2)_2Mn + 2\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Co + 2\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Ni + 2\,H_2O$. — $CH_2(CO_2)_2Cu + 3\,H_2O$, $+ Cu$. — $CH_2(CO_2Ag)_2$. — Brucinsalz: $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 \cdot C_3H_2(CO_2H)_2 + 3\,H_2O$, Schmelzp. 102°[2]). Salze aromatischer Basen[3]).

Derivate: Dimethylester $CH_2\begin{matrix}CO_2CH_3\\CO_2CH_3\end{matrix}$. Siedep. 181,5°. Spez. Gewicht 1,16028 bei 15°.

Monoäthylester $CH_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Aus dem Diäthylester durch KOH in abs. alkoholischer Lösung[4]). Spez. Gewicht 1,201 bei 0°.

Diäthylester $CH_2\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Entsteht durch Einleiten von HCl in eine abs. alkoholische Lösung von Calciummalonat[5]) oder aus Cyanessigsäure durch Behandeln mit abs. Alkohol und konz. Schwefelsäure[6]). Schmelzp. —49,8°. Siedep. 197,7—198,2°; 198,4°. Spez. Gewicht 1,06104 bei 15°. Einwirkung von Natrium[7]). Die Einführung von Alkoholradikalen in die CH_2-Gruppe der Ester erfolgt über Natriummalonester: $CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + JCH_3 = NaJ + CH(CH_3) \cdot (CO_2C_2H_5)_2$; viele Verbindungen, die auf den Ester selbst nicht einwirken, reagieren mit der Natriumverbindung[8]). Darstellung der Natriumverbindungen $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$[9]), $CNa_2(CO_2C_2H_5)_2$[10]). Durch Kondensation des Esters mit Harnstoff entsteht Barbitursäure $CH_2\begin{matrix}CO \cdot NH\\CO \cdot NH\end{matrix}CO$, deren Dialkylierung zu Schlafmitteln führt: „Veronal" $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}C\begin{matrix}CO \cdot NH\\CO \cdot NH\end{matrix}CO$[11]). Schmelzp. 191°, schwer löslich in Wasser; „Medinal" $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}C\begin{matrix}CO \cdot NH\\CO \cdot NNa\end{matrix}CO$[12]), leicht löslich in H_2O.

Malonsäureanhydrid, Kohlensuboxyd $OC:C:CO$. Aus Malonsäure durch Erhitzen mit P_2O_5[13]). Schmelzp. —108°. Siedep. 7°. Spez. Gewicht 1,1137 bei 0°.

Malonylchlorid $CH_2(COCl)_2$. Aus Malonsäure durch Erwärmen mit $SOCl_2$ und Destillation im Vakuum[14]), daneben entsteht das Monochlorid[15]) (Schmelzp. 65° unter Zersetzung). Siedep. 58° bei 27 mm.

---

[1]) Biilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2571 [1902]. — Biilmann u. Witt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1067 [1909].

[2]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1578 [1909].

[3]) Anselmino, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 494 [1903].

[4]) Freund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 780 [1884].

[5]) Conrad, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 126 [1880].

[6]) Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 1105 [1896]. — Venable u. Claisen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 131 [1883].

[7]) Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1273 [1899].

[8]) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 349, 449 [1887].

[9]) Conrad; Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 113 [1891]. — Conrad u. Gast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1339 [1898].

[10]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2782 [1884]. — Vorländer u. v. Schilling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1876 [1899].

[11]) Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2849 [1882]. — E. Fischer u. v. Mering, Therapie d. Gegenwart **44**, 96 [1903]. — E. Fischer u. Dilthey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 334 [1904]. — Gröber, Biochem. Zeitschr. **31**, 1 [1911].

[12]) E. Fischer u. Dilthey, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 340 [1904]. — Steinitz, Therapie d. Gegenwart **1908**, Juli; Münch. med. Wochenschr. **1909**, Nr. 41. — Ebstein, Münch. med. Wochenschr. **1909**, Nr. 3.

[13]) Diels, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 689 [1906]; **41**, 82, 3426 [1908].

[14]) Auger, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 347 [1891]. — Asher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1023 [1897].

[15]) Staudinger u. Ott, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2208 [1908].

Malonylamid $CH_2(CONH_2)_2$. Aus dem Diäthylester und wässerigem Ammoniak[1]). Nadeln vom Schmelzp. 170°. Löslich in H_2O, unlöslich in abs. Alkohol.

Nitril $CH_2(CN)_2$. Aus Cyanacetamid[2]). Siedep. 198; 99° bei 11 mm. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther.

Substitutionsprodukte: Monochlormalonsäure $CHCl(CO_2H)_2$. Aus der Säure in Äther durch Sulfurylchlorid[3]); durch Verseifung des durch Einleiten von Chlor in Malonester dargestellten Diäthylesters[4]). Schmelzp. 133°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther.

Dichlormalonsäure, Dimethylester[5]), Diäthylester[6]).

Monobrommalonsäure $CHBr(CO_2H)_2$. Aus der Säure in Äther durch Brom[3]); aus Dibrommalonsäure durch Natriumamalgam[7]). Nadeln vom Schmelzp. ca. 113° unter CO_2-Entwicklung. Löslich in Alkohol, Äther.

Dibrommalonsäure $CBr_2(CO_2H)_2$[3])[7]). Farblose Prismen vom Schmelzp. 130—131°; 147°; luftbeständig.

Chlorbrommalonsäure, Dimethylester[3]), Diäthylester[6]).

Dijodmalonsäure $CJ_2(CO_2)_2$[8]). Schmelzp. 119—120° unter Zersetzung. Löslich in H_2O.

Nitrosomalonsäure $OH \cdot N : C(CO_2H)_2$. Aus Violursäure durch Erwärmen mit KOH[9]). In H_2O löslich. Nadeln vom Schmelzp. 139° unter Gasentwicklung; explosiv.

Isonitrosomalonsäure $HO \cdot N : C(CO_2H)_2$. Aus Dimethylviolursäure[10]).

Nitromalonsäure, Dimethylester $CH(NO_2)(CO_2CH_3)_2$. Öl[11]).

Oxazomalonsäure [12]).

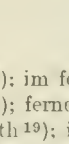
Thiomalonsäure $CH_2(COSH)_2$. Sehr unbeständig[13]).

Gewöhnliche Bernsteinsäure (Butandisäure).

Mol.-Gewicht 118,06.

Zusammensetzung: 40,66% C, 5,13% H, 54,21% O.

$C_4H_6O_4$.



Vorkommen: Im Bernstein[14]); im fossilen Holz, im Holz von Goupia tomentosa[15]); in Braunkohlen; in Coniferenzapfen[16]); ferner im Kraut von Lactuca virosa und sativa[17]), von Chelidonium majus[18]); im Wermuth[19]); in den Blättern von Atropa Belladonna (0,6%)[20]);

[1]) Freund, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 133 [1884].
[2]) Hesse, Amer. Chem. Journ. **18**, 726 [1896].
[3]) Conrad u. Reinbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1813 [1902].
[4]) Conrad u. Guthzeit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 605 [1882]. — Conrad u. Bischoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 219 [1881].
[5]) Zincke u. Kegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 244 [1890].
[6]) Conrad u. Brückner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2993 [1891].
[7]) Petriew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 65 [1878].
[8]) Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1374 [1902].
[9]) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 292 [1864].
[10]) Andreasch, Monatshefte f. Chemie **16**, 773 [1895].
[11]) Franchimont u. Klobbie, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **8**, 283 [1889].
[12]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1795 [1895]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **300**, 104 [1898].
[13]) Auger u. Billy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 555 [1903].
[14]) Tschirch u. Aweng, Archiv d. Pharmazie **232**, 60 [1894].
[15]) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 226 [1898].
[16]) Reich, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 499.
[17]) Köhnke, Berzelius' Jahresber. **25**, 443 [1846]; Archiv d. Pharmazie **39**, 153 [1844].
[18]) Schmidt, Archiv d. Pharmazie **224**, 531 [1886]. — Zwenger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 350 [1860].
[19]) Wermuth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 122 [1843]. — Luck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 118 [1845]. — Zwenger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 122 [1843].
[20]) Kunz, Archiv d. Pharmazie **23**, 721 [1840].

in Papaver somniferum und Eschscholtzia[1]); in etiolierten Wicken[2]); in unreifen Trauben[3]); in Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfeln, Bananen[4]); Tomaten[5]); auf der Rinde des Maulbeerbaumes, hier vielleicht als Gärungsprodukt der in dem Baume vorkommenden Äpfelsäure[6]); in Flechten[7]) und Pilzen[8]); in Orites excelsa (Proteaceae) als Aluminiumsalz[9]); im Extractum Secalis[10]); im Safte der Zuckerrüben; in der Bierhefe[11]); bei der Hefegärung des Traubenzuckers, nicht bei der Zymasegärung mit Preßsaft;[12]) in saurer Milch[13]); in sauren Gurken[14]); in den Proteinkörnern von Ricinusgloboiden[15]) — Bei Tieren findet sich die Bernsteinsäure: in Echinokokkenbälgen[16]); im Wollschweiß der Schafe[17]); in der Thymusdrüse des Kalbes und in der Schilddrüse und Milz des Rindes[18]); im Liebigschen Fleischextrakt[19]); im normalen Harn des Rindes, Pferdes, Kaninchens, des Menschen, besonders nach Asparagineinnahme[20]); im Darminhalt[21]); in pleuritischen Exsudaten[22]); als Produkt steriler Gewebsautolyse[23]).

Bildung: Bildung der Bernsteinsäure durch Fäulnis- oder Gärungsprozesse siehe unter „Physiologische Eigenschaften". — Durch Oxydation organischer Substanzen (Fette) mittels HNO_3, so aus Stearinsäure[24]), aus japanischem Bienenwachs[25]), aus Walrat[26]), aus Sebacinsäure und Azelainsäure[27]); aus Erucasäure durch Hydrierung[28]); durch Oxydation der Buttersäure mittels HNO_3[29]) oder Brom bei 210 °[30]); aus Furfurol $C_5H_4O_2$ durch Oxydation[31]); aus Essigsäure durch Oxydation mittels Kaliumpersulfat[32]); aus Glutaminsäure

---

[1]) Walz, Neues Jahrbuch der Pharmazie **15**, 22; Jahresber. d. Chemie **1860**, 263.

[2]) Cossa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1357 [1875].

[3]) Brunner u. Brandenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 982 [1876].

[4]) Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. **2**, 434.

[5]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 131 [1907].

[6]) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **3**, 136 [1882].

[7]) Cappola, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 578 [1880].

[8]) Schmieder, Archiv d. Pharmazie **224**, 641 [1886]. — Chodat u. Chuit, Arch. des Sc. phys. et natur. [3] **21**, 385 [1889].

[9]) Smitz, Chem. News **88**, 135 [1903].

[10]) Engeland u. Kutscher, Centralbl. f. Physiol. **24**, 589 [1910].

[11]) Löw u. Nägeli, Sitzungsber. d. Münch. Akad., 4. Mai 1878.

[12]) E. u. H. Buchner u. Hahn, Die Zymasegärung. München 1902.

[13]) Blumenthal, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **146**, 65 [1896]. — Kozai, Zeitschr. f. Hyg. **38**, 386 [1901].

[14]) Aderhold, Landw. Jahrbücher **18**, 69 [1899].

[15]) Gram, Landw. Versuchsstationen **57**, 257 [1903].

[16]) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **76**, 369 [1850].

[17]) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1426 [1888].

[18]) Gorup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 28 [1856].

[19]) Kutscher u. Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 101 [1903]; **39**, 375 [1903]. — Baur u. Barschall, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **24**, 552 [1906]. — Dagegen: Siegfried, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 126 [1903].

[20]) Meißner, Zeitschr. f. ration. Medizin [3] **24**, 97 [1865]. — Koch, Zeitschr. f. ration. Medizin **24**, 264 [1865]. — Meißner u. Chepard, Entstehung der Hippursäure. Hannover 1866. — Hilger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 208 [1874]. — Rudzki, Malys Jahresber. d. Tierchemie **6**, 37 [1877]. — Vgl. dagegen: Salkowski, Archiv f. d. ges. Physiol. **4**, 95 [1871]. — v. Longo, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 213 [1877]. — Radziejewski, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **43**, 178 [1868].

[21]) Mac Fadyen, Nencki u. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 311 [1891].

[22]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 368 [1881].

[23]) Magnus-Levy, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 261 [1902]. — Blumenthal, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **137**, 539 [1894].

[24]) Bromeis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 90 [1840]; **37**, 292 [1841].

[25]) Sthamer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 346 [1842]. — Ronalds, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 356 [1842].

[26]) Radcliff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 351 [1842].

[27]) Arppe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 242 [1855]; Jahresber. d. Chemie **1864**, 377.

[28]) Vavon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 997 [1909].

[29]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 361 [1850].

[30]) Friedel u. Machuca, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 283 [1861].

[31]) Cross, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3132 [1900].

[32]) Moritz u. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2534 [1899].

$CH_2 \cdot CH \cdot NH_2CO_2H$
$\cdot$
$CH_2 \cdot CO_2H$ durch H_2O_2 [1]); durch Erhitzen der Crassulaceenäpfelsäure mit HJ, J und rotem Phosphor auf 100° [2]); durch Reduktion der Äpfelsäure oder Weinsäure mittels HJ [3]) oder der Fumarsäure oder Maleinsäure mittels Natriumamalgam [4]); aus Acetylendicarbonsäure $CO_2H \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ durch Natriumamalgam [5]); aus Äthylencyanid $C_2H_4(CN)_2$ durch Alkalien oder Säuren [6]); aus Maleinaldehydsäure $OHC \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ durch Erwärmen mit KCN [7]); durch Erhitzen von Äthylentricarbonsäure $C_5H_6O_6$ auf 160° [8]); aus Bromessigsäure und Silber bei 130° [9]); aus Halogenessigsäureester entstehen die Ester durch Quecksilbereinwirkung [10]); aus β-Chlorpropionsäureester [11]); aus dem Kaliumsalz des Malonsäureäthylesters durch Elektrolyse [12]); durch die Kalischmelze aus Milchzucker, arabischem Gummi [13]) oder Carminsäure [14]); bei der trocknen Destillation vieler Harze [15]); aus Tetrabrommethronsäure

$$\begin{array}{l} HO_2C \cdot CBr_2C \cdot O \cdot C \cdot CHBr_2 \\ \qquad\qquad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\quad H \cdot C \qquad C \cdot CO_2H \end{array}$$ [16]).

Darstellung: Durch Destillation des Bernsteins (bei 280°) [17]). Aus weinsaurem Kalk durch Gärung [18]). Aus äpfelsaurem Kalk durch Gärung [19]). Darstellung aus dem Harn durch Barytfällung und Ausschütteln des schwefelsauren Filtrats mit Äther [20]). Darstellung aus tierischen Organen durch Eindampfen des mit Alkohol-Äther ausgeschüttelten, angesäuerten Auszuges mit H_2O und Bleihydrat, Trennung von unlöslichem milchsauren Blei mittels H_2O, Fällung nach abermaligem Eindampfen aus Eisessig durch H_2S und Eindampfen des die Bernsteinsäure enthaltenden Filtrates [21]); oder man fällt das Säuregemisch in schwach ammoniakalischer Lösung mit $AgNO_3$ [22]).

Nachweis: Wird Bernsteinsäure mit saurem, schwefelsaurem Kali erhitzt, so sublimieren weiße, zum Husten reizende Dämpfe. Mit einigen Kubikzentimetern Ammoniak stark eingedampfte Bernsteinsäurelösung liefert mit Zinkstaub geglüht Dämpfe, welche einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan dunkelrot färben (Pyrrolreaktion) [23]). — Auch die Salze (Fe, Al, Ba, Pb) weden zum Nachweis benutzt [24]).

Bestimmung: Bestimmung der Bernsteinsäure in Abwesenheit von anderen organischen Säuren durch Fällung des alkoholischen Auszuges mit Kalkmilch und Bestimmung als Silber-

---

1) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **5**, 409 [1909].
2) Aberson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1437 [1898].
3) Schmitt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 106 [1860]. — Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 120 [1860].
4) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **1**, 133 [1861/62].
5) Bandrowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2212 [1879]
6) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 375 [1861].
7) Fecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1272 [1905].
8) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2162 [1880].
9) Steiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 184 [1874].
10) Vandevelde, Chem. Centralbl. **1898**, I, 438.
11) Wichelhaus, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 247.
12) Brown u. Walker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 115 [1891].
13) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 76 [1866].
14) Hlasiwetz u. Grabowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 340 [1867].
15) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **238**, 387, 411 [1900]. — Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 487, 616, 630, [1900]. — Tschirch u. Koritschoner, Archiv d. Pharmazie **240**, 568, 570 [1902]. — Tschirch u. Niederstadt, Archiv d. Pharmazie **239**, 167 [1901]. — Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 202, 272 [1902].
16) Trefiljew u. Mangubi, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 875 [1909].
17) Liebig u. Wöhler, Poggend. Annalen d. Physik **18**, 163 [1827].
18) König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 172 [1882].
19) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 104, 363 [1849]. — Kohl, Jahresber. d. Chemie **1855**, 466.
20) Salkowski, Archiv f. d. ges. Physiol. **4**, 95 [1871]. — Meißner u. Jolly, Zeitschr. f. ration. Medizin [3] **24**, 97 [1865].
21) Blumenthal, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **137**, 539 [1894].
22) Wolf, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 254 [1904].
23) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 574 [1901].
24) Macagno, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 257 [1875]. — Schmitt u. Hiepe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 536 [1882].

salz[1]). Bei Gegenwart von Weinsäure und Apfelsäure beruht das Verfahren zur Bestimmung der Bernsteinsäure auf der völligen Unlöslichkeit des bernsteinsauren Bariums in Alkohol von bestimmtem Prozentgehalt, der völligen Zerstörung der wein- und äpfelsauren Salze durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung und der Extraktion der Bernsteinsäure aus wässeriger Lösung durch Äther[2]). Bestimmung der Bernsteinsäure neben Weinsäure beruhend auf der verschiedenen Löslichkeit der Mg-Salze[3]). Trennung und Bestimmung neben Milchsäure beruhend auf der Unlöslichkeit des Bariumsuccinats in Alkohol[4]). Bestimmung neben Milchsäure und Weinsäure beruhend auf der verschiedenen Löslichkeit der Silbersalze[5]). Bestimmung neben Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure durch Überführung in Bernsteinsäureanhydrid und darauffolgender Vakuumdestillation[6]). Bestimmung im Wein neben Alkohol und Glycerin[7]); als Ag-Salz[8]); Bestimmung in Fruchtsäften neben anderen Säuren[9]), in gegorenen Flüssigkeiten[10]).

Physiologische Eigenschaften: Als Stoffwechselprodukt von Bakterien wird Bernsteinsäure sowohl aus Kohlehydraten als auch aus Eiweißstoffen und organischen Säuren gebildet[11]). Durch Gärungsprozesse entsteht sie bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Hefe[12]), sie wird nicht aus diesem gebildet, sondern durch einen autolytischen Prozeß aus der Hefe[13]), nach Ehrlich aus Glutaminsäure[14]):

$$\begin{array}{ccccccc} \mathrm{COOH} & & \mathrm{COOH} & & \mathrm{H\cdot COOH} & & \\ \mathrm{H\cdot C\cdot NH_2} & \rightarrow & \mathrm{HC\cdot OH} & \rightarrow & \mathrm{H\cdot C:O} & \rightarrow & \mathrm{COOH} \\ \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{COOH} & & \mathrm{COOH} & & \mathrm{COOH} & & \mathrm{COOH} \end{array}$$

Auch bei der Gärung mittels Hefepreßsaftes entsteht die Säure[15]); ferner aus Glucose und Saccharose durch Bact. vulgare[16]), durch Bact. prodigiosum[17]), durch den Cholerabacillus[18]); bei der Milchsäuregärung der Glucose, des Milchzuckers, des Mannits[19]); bei der Buttersäuregärung von Kohlehydraten der Milch[20]); aus Milchzucker durch Bact. coli[21]);

[1]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1528 [1901].

[2]) Kunz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 721 [1903]. — v. d. Heide u. Steiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 291 [1909]; Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **32**, 304 [1909]. — Prandi, Stazioni sperim. agr. ital. **38**, 503 [1905].

[3]) Makowka, Riedels Berichte **1908**, 44. — v. Ferentzy, Chem.-Ztg. **31**, 1118 [1907].

[4]) Müller, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1204 [1896]. — Guerbet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 168 [1906].

[5]) Bordas u. v. Raczcowski, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **7**, 407 [1898].

[6]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 562 [1898].

[7]) Heiduschka u. Quincke, Archiv d. Pharmazie **245**, 458 [1907].

[8]) Rau, Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 484 [1893].

[9]) Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 241 [1907]; **17**, 396 [1909].

[10]) Laborde u. Moreau, Chem. Centralbl. **1899**, II, 794. — Pozzi-Escot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 600 [1908].

[11]) Blumenthal, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **137**, 539 [1894]. — Teixeira-Mendes, Chem. Centralbl. **1885**, 531. — Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 13 [1879].

[12]) Schmidt, Handwörterbuch der Chemie **3**, 224 [1848]; Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 466. — Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] **58**, 324 [1860]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 264 [1858]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, 179 [1858]. — Rau, Archiv f. Hyg. **14**, 235 [1892].

[13]) Kunz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 641 [1906].

[14]) Ehrlich, Biochem. Zeitschr. **18**, 391 [1909].

[15]) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1527 [1901].

[16]) Bienstock, Archiv f. Hyg. **39**, 390 [1901].

[17]) Liborius, Zeitschr. f. Hyg. **1**, 115 [1886]. — Scheurlen, Archiv f. Hyg. **26**, 1 [1896]. — Bienstock, Archiv f. Hyg. **39**, 390 [1901].

[18]) Bovet, Annales de Microgr. **3**, 353 [1891].

[19]) Frey, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie **29**, 111 [1891]. — Bertrand u. Weisweiller, Annales de l'Inst. Pasteur **20**, 977 [1906]. — Kozai, Zeitschr. f. Hyg. **38**, 404 [1901]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2477 [1900]. — Blumenthal u. Wolff, Malys Jahresber. d. Tierchemie **36**, 244 [1907].

[20]) Botkin, Zeitschr. f. Hyg. **11**, 421 [1892]. — Bienstock, Archiv f. Hyg. **39**, 390 [1901].

[21]) Grimbert, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 192, 684 [1896].

aus Saccharose durch Stäbchenbakterien; aus Disacchariden durch Bac. pneumoniae[1]); aus Xylose durch den Pneumonie-Kokkus Fr.[2]); aus Dulcit und Mannit durch Bac. ethaceto-succinicus[3]); aus Kohlehydraten (außer d-Fructose) durch den Mannitbacillus[4]); aus Kohlehydraten durch den Pilz Allescheria Gayoni[5]); ferner aus Glycerin durch Bac. boocopricus[6]); aus Glycerin oder Äthylalkohol durch Bac. ethaceticus[7]); bei der Gärung von Weinsäure[8]); aus Äpfelsäure durch Bac. lactis aerogenes[9]); bei der Gärung von äpfelsaurem Calcium mit Hefe[10]) oder faulem Käse[11]); bei der Krappgärung[12]); bei der Mucorgärung durch Mucorarten[13]); bei der Vergärung ausgelaugten Hanfes[14]); in alter käsig gewordener Milch durch Mikroorganismen[15]); aus der Milch durch das Yoghurtenzym[16]); im Wein bildet sich durch Fruchtätherhefen Bernsteinsäureäthylester[17]).

Bernsteinsäure bilbet sich durch Fäulnisbakterien, ferner aus Eiweißstoffen[18]), bei der Leberfäulnis aus Glykogen[19]), aus Blutfibrin durch Streptokokken[20]), aus Leucin[21]), Glutaminsäure[22]), Asparagin und Asparaginsäure durch Fäulnis[23]); aus citronensaurem Natrium durch faulende Fleischflüssigkeit[24]); aus peptonhaltigen Nährböden bildet sich durch Bac. praepollens das Ammoniumsalz der Bernsteinsäure[25]); aus Ammoniumtartrat durch Fäulnisbakterien[26]); aus Asparagin durch abgetötete Bakterien[27]); die Säure bildet sich hauptsächlich erst in den letzten Stadien der Fleischfäulnis[28]); die Bildung in Liebigs Fleischextrakt erfolgt wahrscheinlich durch Bakterienwirkung im fertigen Extrakt (vgl. „Vorkommen")[29]).

Die Bernsteinsäure ist ein Nährstoff für Hefen[30]) und beeinträchtigt (0,6%) ihre Gärtätigkeit nicht[31]). Assimilation durch Saccb. Kefyr[32]); von Mykodermaarten wird sie stark

---

[1]) Grimbert, Annales de l'Inst. Pasteur **9**, 840 [1895].

[2]) Grimbert, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 191, 260 [1896]; Annales de l'Inst. Pasteur **10**, 708 [1896].

[3]) Frankland, Journ. Chem. Soc. **60**, 254 [1892].

[4]) Gayon u. Dubourg, Annales de l'Inst. Pasteur **15**, 527 [1901].

[5]) Laborde, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 1 [1897].

[6]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2726 [1896].

[7]) Frankland, Chem. News **63**, 136 [1891]; Journ. Chem. Soc. **59**, 253 [1891]; **60**, 432, 437 [1892].

[8]) König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 211 [1881]; **15**, 172 [1882].

[9]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1915 [1899]; **33**, 2477 [1900].

[10]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 104, 363 [1849].

[11]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 102 [1849]; Jahresber. d. Chemie **1850**, 376.

[12]) Schunck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 309 [1898].

[13]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1352 [1876]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 454 [1897].

[14]) Störmer, Diss. Leipzig 1904.

[15]) Blumenthal, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **137**, 539 [1894].

[16]) Bertrand u. Weisweiller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 486 [1907].

[17]) Lindner, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin 1901. S. 109, 380. — Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. 1896. S. 42—43.

[18]) E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 189 [1880].

[19]) Ekunina, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 479 [1880].

[20]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1863 [1897].

[21]) Blumenthal Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **137**, 539 [1894]. — Wolff, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 254 [1903]. — Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 366 [1881].

[22]) Brasch u. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 299 [1908]. — Borchardt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 96 [1909].

[23]) Neuberg u. Cappezzuoli, Biochem. Zeitschr. **18**, 424 [1909].

[24]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 42 [1878]; **12**, 1890 [1879].

[25]) Maaßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 500 [1899].

[26]) König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 211 [1881].

[27]) Nawiasky, Archiv f. Hyg. **66**, 209 [1908].

[28]) Wolff, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 254 [1903].

[29]) Wolff, Malys Jahresber. d. Tierchemie **34**, 566 [1905].

[30]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **11**, 68 [1892]. — Laurent, Annales de la Soc. Belg. de Microscopie **14**, 29 [1890]; Annales de l'Inst. Pasteur **2**, 113 [1888].

[31]) Hayduck, Zeitschr. f. Spiritusind. **4**, 341 [1881].

[32]) Beijerinck, Botan. Centralbl. **51**, 44 [1892].

angegriffen[1]); Assimilation durch Actinomyces odorifer[2]); auch Algen und Bakterien dient sie als Kohlenstoffquelle[3]); Nährwert für Schimmelpilze[4]); Ammonsuccinat, Succinamid, Succinimid als Nährstoff für Aspergillus niger[5]); aus bernsteinsaurem Calcium entsteht durch Gärung mit Mikrozymaskreide und etwas Fleisch CO_2 und Propionsäure[6]); durch Sproß- und Schimmelpilze kann die Säure in Milchsäure übergeführt werden[7]). Einfluß der Säure auf die Farbstoffbildung fluorescierender Bakterien[8]).

Im tierischen Organismus kann die Bernsteinsäure möglicherweise aus Asparagin entstehen, da sie nach Einnahme von Asparagin im Harn (Kaninchen) auftritt[9]) und Asparagin selbst durch Gärung in Bernsteinsäure, CO_2 und NH_3 übergeht[10]). Die Bernsteinsäure — sowohl wie Asparagin — werden (per os verabreicht) vom tierischen Organismus vollkommen verbrannt[11]). Vom diabetischen Organismus wird sie ebenso verbrannt wie vom gesunden[12]). Auftreten von Bernsteinsäure in der Leber nach Leukämie[13]). Sie ist kein Produkt animaler Zellen, sondern der Mikroorganismen[14]). Sie ist kein Harnsäurebildner (Huhn per os)[15]). Oxydation der Bernsteinsäure zu i-Apfelsäure durch Tiergewebe $C_4H_6O_4 - O = C_4H_6O_5$; Steigerung der Sauerstoffaufnahme, Verminderung der CO_2-Abgabe (des überlebenden Froschmuskels)[16]). Die verdünnten Lösungen der Säure und ihrer Salze sind nicht giftig. Die Säure wirkt als Darmreiz[17]); ihre Dämpfe reizen die Halsorgane. Toxische Dosis 0,45—0,5 g (Frosch), das Natriumsalz ist weniger giftig[18]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzp. 185 ; Siedep. 235 unter Anhydridbildung. Spez. Gewicht 1,552; 1,554. Molekulare Lösungswärme —6,68 Cal., in H_2O —6,38 Cal. Neutralisationswärme 25,6 Cal. Spez. Wärme 0,2518 + 0,00152 t. Molekulare Verbrennungswärme 354,7 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[19]). Elektrolyse[20]). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf die Säure und ihre Salze[21]). In H_2O löslich 5 : 100, in abs. Alkohol 7 : 100, in Äther 1,25 : 100. Durch längeres Kochen der Säure bildet sich das Anhydrid der Acetondiessigsäure $C_7H_{10}O_5$; in wässeriger Lösung geht die Säure bei Gegenwart von Uranoxyd in Propionsäure und CO_2 über. $KMnO_4$ oxydiert in neutraler, nicht in saurer, Lösung zu Oxalsäure und CO_2. Die Kalischmelze liefert Oxalsäure und Essigsäure. Verhalten gegen Brom[22]), gegen Essigsäureanhydrid[23]); durch Erhitzen mit Glycerin entstehen Acrolein und Acrylsäure[24]) Erhitzen mit Kalkhydrat[25]); trockne Destillation des

---

[1]) Meißner, Württemb. Wochenbl. f. Landwirtsch. **1901**, 755. — Will u. Leberle, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **28**, 1 [1910].

[2]) Salzmann, Diss. Königsberg 1902.

[3]) Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **64**, 280 [1896]; **66**, 126 [1897].

[4]) Went, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **7**, 544 [1901]. — Bruhne, Zopfs Beiträge z. Physiol. u. Morphol. niederer Organismen **4**, 1 [1894].

[5]) Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 538; **2**, 570 [1902].

[6]) Béchamp, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 371.

[7]) Meißner, II. Bericht d. Kgl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 69.

[8]) Jordan, Botan. Gazette **27**, 19 [1899].

[9]) Rudzki, St. Petersburger med. Wochenschr. **1876**, Nr. 29. — Hilger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 208 [1881].

[10]) Miquel, Bulletin de la Soc. chim. [2] **31**, 101 [1879].

[11]) v. Longo, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 213 [1877]. — Marfori, Annali di Chim. e Farmacol. **23**, 193 [1896].

[12]) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 53 [1905].

[13]) Salkowski, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **81**, 166 [1880].

[14]) Blumenthal, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **137**, 539 [1894].

[15]) Wiener, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902].

[16]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **30**, 172 [1910]. — Thunberg, Skand. Archiv f. Physiol. **22**, 430 [1909]; **24**, 23 [1910].

[17]) Bokai u. Schmiedeberg, Archiv d. Pharmazie **24**, 157 [1840].

[18]) Heymans, Du Bois-Reymonds Archiv **1889**, 168.

[19]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 272 [1889].

[20]) Petersen, Chem. Centralbl. **1897**, II, 519. — Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 79 [1864]. — Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 1695 [1874].

[21]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 686 [1898].

[22]) Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 195 [1880].

[23]) Fittig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2148 [1897].

[24]) De Coninck u. Raynaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1351 [1902].

[25]) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 173 [1861]. — Hanriot, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 79 [1886].

Kalksalzes[1]). Kondensation mit Aldehyden und Ketonen[2]), mit Sulfocarbanilid[3]), mit Cochenillesäure[4]), mit Santalol[5]). Arylester[6]) und Aminderivate[7]) der Bernsteinsäure.

Salze:[8]) Die Alkalisalze sind in H_2O leicht löslich, unlöslich in kaltem Alkohol, die übrigen Salze sind in H_2O schwer löslich oder unlöslich. — $(CH_2)_2(CO_2H)(CO_2NH_4)$; $(CH_2)_2(CO_2NH_4)_2$. — $(CH_2)_2(CO_2H)(CO_2Na) + 3\,H_2O$; $(CH_2)_2(CO_2Na)_2 + 6\,H_2O$. — $(CH_2)_2(CO_2H)(CO_2K) + 2\,H_2O$; $(CH_2)_2(CO_2K)_2 + 3\,H_2O$ ($+ 2\,H_2O$). — $(CH_2)_2(CO_2Be)_2 + 2\,H_2O$; $[(CH_2)_2(CO_2)_2]_3Be_4O$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Mg + 6\,H_2O$. — $[(CH_2)_2(COOH)(CO_2)]_2Ca + 2\,H_2O$; $(CH_2)_2(CO_2)_2Ca$, $+ H_2O$, $+ 3\,H_2O$, schwer löslich in H_2O. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Sr$. — $(CH_2)(CO_2)_2Ba$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Zn$, $+ 3\,NH_3$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Cd$. — $[(CH_2)_2(CO_2)_2]_3Al_2$, Al_2O_3. — $[(CH_2)_2(CO_2)_2]_3Y_2 + 4\,H_2O$. — $[(CH_2)_2(CO_2)_2]_3La_2 + 5\,H_2O$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Ce + 1^1/_2\,H_2O$ (?); $[(CH_2)_2(CO_2)_2]_3Ce_2 + 5\,H_2O$. — $[(CH_2)_2(CO_2)_2]_3Er_2 + 9\,H_2O$. — $[(CH_2)_2(CO_2)_2]_3Sm_2 + 5\,H_2O$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Pb$, $+ 2\,PbO$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Mn + 4\,H_2O$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Fe(OH)$; quantitative Trennung des Eisenoxyds von Aluminium-, Mangan-, Zink-, Nickel-, Kobaltoxyd. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Ni + 4\,H_2O$. — $(CH_2)_2(CO_2)_2Cu$; $(CH_2)_2(CO_2)_2Cu + 2\,NH_3$, $+ 4\,NH_3$. $(CH_2)_2(CO_2Ag)_2$. Verbindung mit H_2SO_4[9]). — Doppelsalze[10]). — Saures Hydrazinsalz: $(NH_2)_2 \cdot (CH_2)_2(COOH)_2$. — Hydroxylaminsalz: $(NH_2OH)_2 \cdot (CH_2)_2(COOH)_2$. — Salze aromatischer Basen[11]).

Derivate: Monomethylester $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$[12]). Krystalle vom Schmelzp. 57—58°. Siedep. 151° bei 20 mm. Löslich in H_2O und organischen Solvenzien.

Dimethylester $(CH_2)_2(CO_2CH_3)_2$. Schmelzp. 19°. Siedep. 195,3°; 80° bei 10—11 mm. Spez. Gewicht 1,12077 bei 20°.

Monoäthylester $(CH_2)_2 \cdot (CO_2H)(CO_2C_2H_5)$. Aus dem Anhydrid und abs. Alkohol durch Kochen[13]) oder aus der Säure und Alkohol bei Gegenwart von Sulfaten (Fe oder Ni)[14]). Öl vom Siedep. 172° bei 42 mm. Darstellung des Kalium-[15]) und Natriumsalzes[16]).

Diäthylester $(CH_2)_2(CO_2C_2H_5)_2$. Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Bernsteinsäurelösung[17]) oder durch längeres Kochen von der Säure in Alkohol bei H_2SO_4-Gegenwart. Schmelzp. —20,8°. Siedep. 218°; 215°; 216,5°. Die Verseifung verläuft in zwei Stadien[18]).

Methyläthylester $(CH_2)_2(CO_2CH_3)(CO_2C_2H_5)$. Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und CH_3J[19]). Siedep. 208°.

Saurer Äthylenester $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2OH$. Aus der Säure und Glykol bei 195—200°[20]). In H_2O und Alkohol lösliche Krystalle.

---

[1]) Funaro, Gazzetta chimica ital. **11**, 274 [1881]. — Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 738 [1895]. — Metzner u. Vorländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1885 [1898].

[2]) Stobbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2236 [1904]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **308**, 67 [1899].

[3]) Dains, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 181 [1900].

[4]) Liebermann u. Voswinckel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3344 [1904].

[5]) J. D. Riedel, D. R. P. 208 637 [1908].

[6]) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4079 [1902].

[7]) Auwers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 316 [1900].

[8]) Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 253 [1843]. — Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **49**, 154 [1844]. — Salzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3025 [1883]. — Smith, Chem. News **88**, 135 [1903].

[9]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 212 [1899].

[10]) Reynolds, Journ. Chem. Soc. **73**, 701 [1898].

[11]) Anselmino, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 494 [1903].

[12]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1043 [1903]. — Sudborough u. Sprankling, Journ. Chem. Soc. **85**, 534 [1904].

[13]) Heintz, Jahresber. d. Chemie **1859**, 280.

[14]) Bogojawlewski u. Narbutt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3344 [1905].

[15]) v. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2431 [1895].

[16]) Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 643 [1901].

[17]) Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **49**, 154 [1844].

[18]) Knoblauch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 96 [1898].

[19]) Köhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 88 [1883].

[20]) Lourenco, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 293 [1863].

Neutraler Äthylenester $C_4H_4O_4 \cdot C_2H_4$. Aus dem sauren Ester bei 300° [1]; aus dem Silbersalz und Äthylenbromid [2]. Nadeln vom Schmelzp. 88—90° (aus Alkohol). Löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Äther.

Succinin $(CH_2)_2(CO_2)_2OH \cdot C_3H_5$ - $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot H_2C \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot H_2C \end{matrix}$ $>CH \cdot OH$. Aus Glycerin und Bernsteinsäure bei 200° [3]. Sirup, löslich in Alkalien.

Phenylester $(CH_2)_2(CO_2H)(CO_2C_6H_5)$. Aus dem Anhydrid und Phenol durch Erhitzen. Nadeln vom Schmelzp. 98° [4].

Diphenylester $(CH_2)_2(CO_2C_6H_5)_2$. Aus der Säure und Phenol bei Gegenwart von $POCl_3$ durch Erhitzen [4] [5]. Schmelzp. 121°. Wird im Organismus, wie durch Pankreas gespalten [5].

Benzylester $(CH_2)_2(CO_2H)(CO_2CH_2C_6H_5)$. Aus dem Anhydrid und Benzylalkohol durch Kochen [4]. Schmelzp. 59°.

Dibenzylester $(CH_2)_2(CO_2CH_2C_6H_5)_2$. Aus dem Chlorid und Benzylalkohol [4]. Schmelzp. 41—44°. Siedep. 238° bei 14 mm.

Menthylester [6], **Bornylester** [7] und **Santalylester** [8] der Bernsteinsäure.

Bernsteinsäurechlorid (Succinylchlorid) $(CH_2)_2(COCl)_2$. Aus der Säure und 2 Mol. PCl_5 [9]. Schmelzp. 16—17°. Siedep. 103—104° bei 25 mm. Über die Konstitution [10]:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COCl \\ | \\ CH_2 \cdot COCl \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2 \cdot C \cdot Cl_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} >O.$$

Anhydrid $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} >O$. Aus Bernsteinsäure und Acetylchlorid bei 50° [11]; aus der Säure durch $POCl_3$ bei 100—120° [12], durch $SOCl_2$ [13], durch PCl_5 [12], durch P_2O_5 [14]. Nadeln (aus abs. Alkohol) vom Schmelzp. 118—119°; 119—120°. Siedep. 261°; 131° bei 10 mm. Spez. Gewicht 1,10357 bei 20°. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Succinursäure, dann Succinimid.

Peroxyd $C_4H_4O_4$. Aus dem Chlorid und Natriumsuperoxydhydrat bei niedriger Temperatur [15]. Explosive Krystalle. Unlöslich in Alkohol.

Succinaminsäure $(CH_2)_2(CO_2H)(CONH_2)$. Aus dem Anhydrid und Ammoniak [16]; aus Succinimid [17]. Krystalle vom Schmelzp. 154°. Salze [18].

Succinamid $(CH_2)_2(CONH_2)_2$. Aus den Estern durch wässeriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur [19]. Nadeln vom Schmelzp. 242—243°. Löslich in heißem H_2O, unlöslich in Alkohol oder Äther.

a-Succinamid $\begin{matrix} CH_2 \cdot C(NH_2)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot O \end{matrix}$ [19]. Schmelzp. 90°.

[1] Lourenco, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 293 [1863].
[2] Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **280**, 177 [1894].
[3] Funaro u. Danesi, Jahresber. d. Chemie **1880**, 799.
[4] Bischoff u. v. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4073 [1902]. — Rasinski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 63 [1882].
[5] Nencki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 367 [1886].
[6] Arth, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 483 [1886]. — Zelikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1379 [1904]. — Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1578 [1909].
[7] Haller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, Ref. 575 [1889].
[8] Knoll & Co., D. R. P. 201 369 [1906].
[9] Gerhardt u. Chiozza, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **87**, 293 [1853]. — Möller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 208 [1880].
[10] Vorländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2268 [1897].
[11] Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 643 [1899].
[12] Volhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 150 [1887]. — Negri, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 77 [1896].
[13] H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **22**, 315 [1901].
[14] Bakunin, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 340 [1900].
[15] Vanino u. Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1724 [1896].
[16] Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 361, Anm. [1899].
[17] Menschutkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 175 [1872].
[18] Teuchert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 136 [1865].
[19] Anger, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 324 [1891].

Succinimid $\begin{matrix}CH_2 \cdot CO\\ CH_2 \cdot CO\end{matrix}$ NH. Aus der Säure und Ammoniak bei 200° [1]; durch Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak [2]; aus dem Nitril durch Hydrierung [3]. Krystalle (aus Aceton) vom Schmelzp. 125—126°; Siedep. 287—288°. Löslich in H_2O oder Alkohol. Passiert den Organismus zum kleinen Teil unverändert [4]. Biuretreaktion des Imids [5].

Nitril $(CH_2)_2(CN)_2$. Aus Äthylenbromid und KCN [6]. Schmelzp. 54,5°; 51—52°. Siedep. 158—160° bei 20 mm; 265—267°. Löslich in H_2O oder Alkohol.

Succinursäure $(CH_2)_2(COOH) \cdot (CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$. Aus dem Anhydrid und Harnstoff bei 120—130° [7]. Schuppen (aus H_2O) vom Schmelzp. 211—211,5° (bei schnellem Erhitzen); 203—205°. Zerfällt bei der Destillation in das Imid, NH_3 und CO_2 [8]. Löslich in heißem H_2O und Eisessig.

Succinyldiharnstoff $(CH_2)_2(CO \cdot HNCONH_2)_2$. Aus dem Chlorid und Harnstoff (1 : 2 Mol.) durch Erhitzen [9]. Farbloses Pulver. Schwer löslich in heißem H_2O.

Substitutionsprodukte: Chlorbernsteinsäuren $\begin{matrix}CHCl \cdot CO_2H\\ |\\ CH_2 \cdot CO_2H\end{matrix}$. a) i-Säure aus Fumarsäure [10] oder Maleinsäureanhydrid [11] durch Erhitzen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HCl in Eisessig bei 100°. Schmelzp. 151—152°. Löslich in H_2O, schwer in $CHCl_3$. — b) d-Säure [12] aus l-Äpfelsäure durch PCl_5 bei $CHCl_3$-Gegenwart [13]. Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzp. 176° (unter Zersetzung). Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. $[\alpha]_D = +20{,}27°$ (für H_2O c = 6,66). — c) l-Säure [12] aus Asparaginsäure [14]; aus Eieralbumin durch konz. HCl und $NaNO_2$ [15]. Prismen vom Schmelzp. 176°. $[\alpha]_D = -19{,}67°$ (für H_2O c = 9,3%).

Dichlorbernsteinsäuren $\begin{matrix}CHCl \cdot CO_2H\\ |\\ CHCl \cdot CO_2H\end{matrix}$. a) 2, 3-Säure aus Fumarsäure durch Chlor [16]. Prismen vom Schmelzp. 215° (unter Zersetzung). Löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin. — b) Allo-2, 3-Säure aus ihrem Anhydrid und H_2O [17]. Prismen (aus H_2O) vom Zersetzungsp. 170°. Löslich in H_2O, Äther, schwerer in Alkohol. Salze [18].

Brombernsteinsäuren $\begin{matrix}CHBr \cdot COOH\\ |\\ CH_2 \cdot COOH\end{matrix}$. a) i-Säure durch Bromierung der Bernsteinsäure bei Gegenwart von rotem Phosphor [19]. Schmelzp. 160—161°. In H_2O löslich. Natriumamalgam reduziert zu Bernsteinsäure; Kochen mit H_2O führt in Äpfelsäure über [20]. — b) d-Säure [21], der Dimethylester entsteht aus Äpfelsäuredimethylester durch PBr_3 [22]. Siedep. 129° bei 23 mm. $[\alpha]_D = +50{,}83°$. — c) l-Säure [21] aus Asparaginsäure [14]. Prismen (aus H_2O) vom Schmelzp. 172° (unter Zersetzung). Übergang in d-Äpfelsäure [23], in d-Asparaginsäure [24].

[1] Tafel u. Stern, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2224 [1900].
[2] Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **49**, 196 [1844].
[3] Bogert u. Eccles, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 20 [1902].
[4] Koehne, Diss. Rostock 1894.
[5] Tschugajew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1973 [1907].
[6] Fauconnier, Bulletin de la Soc. chim. **50**, 214 [1888].
[7] Pike, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1104 [1873].
[8] Dunlap, Amer. Chem. Journ. **18**, 336 [1896].
[9] Conrad, Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 301 [1874].
[10] Anschütz u. Bennert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 642 [1882].
[11] Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1074 [1882].
[12] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1853 [1899].
[13] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 215 [1893].
[14] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 134 [1896].
[15] Jochem, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 119 [1901].
[16] Kirchhoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **280**, 211 [1894].
[17] Michael u. Tissot, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 392 [1892].
[18] v. d. Riet, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **280**, 219 [1894].
[19] Volhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 145 [1887].
[20] Tanatar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **273**, 39 [1893].
[21] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1855 [1899].
[22] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1291 [1895].
[23] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2795 [1897].
[24] Fischer u. Raske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1051 [1907].

Dibrombernsteinsäuren $\begin{matrix}CHBr\cdot COOH\\ |\\ CHBr\cdot COOH\end{matrix}$. — a) 2, 3-Säure aus Bernsteinsäure[1]); aus Fumarsäure[2]). Schmelzp. 255—256 (unter Zersetzung). Löslich in heißem H_2O, Alkohol, Äther. Zersetzung durch H_2O[3]). — b) Isodibrombernsteinsäure aus Maleinsäureanhydrid und Brom[4]). Schmelzp. 160°; 166—167°. Löslich in H_2O.

Jodbernsteinsäure $C_4H_5JO_4$. Bei Einwirkung von Jod auf den Saft unreifer Früchte[5]); aus Bernsteinsäure und Jod bei HgO-Gegenwart im Rohr[6]).

Sulfobernsteinsäure $\begin{matrix}CH\cdot(HSO_3)\cdot CO_2H\\ |\\ CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$. Aus der Säure und SO_3[7]). In H_2O, Alkohol oder Äther löslicher Sirup.

Isobernsteinsäure, Äthylidenbernsteinsäure $CH_3\cdot CH(CO_2H)_2$. Aus α-Brompropionester und KCN[8]); aus Natriummalonester und CH_3J[9]). Schmelzp. 120—121°[10]); 135°[11]). Löslich in H_2O, leichter in Alkohol oder Äther.

Glutarsäure, normale Brenzweinsäure.

Mol.-Gewicht 132,08.

Zusammensetzung: 45,43% C, 6,12% H, 48,45% O.

$C_5H_8O_4$.

$$\begin{matrix}COOH\\ \cdot\\ CH_2\\ \cdot\\ CH_2\\ \cdot\\ CH_2\\ \cdot\\ COOH\end{matrix}$$

Vorkommen: Im Rübensafte; im Waschwasser der rohen Schafwolle[12]); im jauchigen Eiter[13]).

Bildung: Durch Oxydation von Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, von Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$[14]), von Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$[15]), von Cyclohexanol $C_6H_5OH\cdot H_6$[16]), von Glykol[17]) mittels HNO_3; von Pyridin mittels H_2O_2[18]); von Cyclopentenolacetat $\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot O\cdot COCH_3$ mittels $KMnO_4$[19]); aus Glutaconsäure $HO_2C\cdot CH_2CHCH\cdot CO_2H$ durch Reduktion mittels Natriumamalgam[20]); aus β-Oxyglutarsäure $C_3H_5(OH)(COOH)_2$ durch JH bei 180°[21]); aus

[1]) Gorodetzky u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1731 [1888].
[2]) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 295 [1895].
[3]) Lossen, Riebensahm u. Reisch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **292**, 298 [1896]; **300**, 1 [1898].
[4]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 89 [1862/63]. — Kirchhoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **280**, 207 [1894].
[5]) Brunner u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 600 [1886].
[6]) Brunner u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 200 [1897].
[7]) Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 285 [1841].
[8]) Pusch, Archiv d. Pharmazie **232**, 188 [1894].
[9]) Meyer u. Bock, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **347**, 93 [1906].
[10]) Salzer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 503 [1898].
[11]) Wislicenus u. Kiesewetter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 797 [1894].
[12]) Buisine, Malys Jahresber. d. Tierchemie **17**, 160 [1888].
[13]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 369 [1881].
[14]) Carette, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 65 [1886].
[15]) Carette, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 270 [1886].
[16]) Bouveault u. Locquin, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 437 [1908].
[17]) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 101 [1896].
[18]) Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2777 [1892].
[19]) Mannich u. Hâncu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 564 [1908].
[20]) Conrad u. Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **222**, 254 [1884].
[21]) Wislicenus u. Limpach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 128 [1878].

Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$ durch Reduktion mittels Natriumamalgam[1]; durch Reduktion von Dioxypropenyltricarbonsäure $C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$[2]; aus n-Propylencyanid $CH_2(CH_2CN)_2$ durch HCl[3]; aus Acetylglutarsäureester durch alkoholische KOH[4]; aus Dicarboxylglutarsäure[5]) oder dem Tetraäthylester[6]); aus Methylendimalonsäureester[7]); aus Cyclopentan[8]); aus Hydroresorcin[9]). Elektrolytische Synthese[10]).

Darstellung: Durch 3—4stündiges Erhitzen von n-Propylencyanid (1 Vol.) mit rauchender HCl ($1^1/_2$ Vol.) auf 100°[13]). Trennung der Glutarsäure von Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure[11]). Darstellung aus jauchigem Eiter[12]).

Physiologische Eigenschaften: Glutarsäure (als Na-Salz verfüttert) geht nur in geringer Menge in den Harn über, der größte Teil wird im Organismus oxydiert[13]). Sie ist ein Abbauprodukt der Glutaminsäure $C_3H_5(NH_2)(CO_2H)_2$ aus Eiweiß. Beeinflussung des Phloridzindiabetes: Sie setzt die Acetonkörperausscheidung, Glykosurie und N-Ausscheidung herab (Hungerhund)[14]). Besitzt keine Giftwirkung (Kobert).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen vom Schmelzp. 97,5°. Siedep. 302—304°; 200° bei 20 mm. Molekulare Verbrennungswärme 517,2 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[15]). Spez. Wärme 0,2620 + 0,00180 t; (der geschmolzenen Säure) 0,6580 + 0,0142 t. Schmelzwärme 36,8 Cal. Brechungsvermögen[16]). Lösungs- und Neutralisationswärme[17]). Löslich in H_2O (1 : 1,20 bei 14°), in Alkohol oder Äther. Einwirkung von Brom auf Glutarsäure im Rohr bei 120°[18]). Phenyl- u. Benzylester[19]); Acide[20]); Menthylester[21]).

Salze: $(CH_2)_3(CO_2H)(CO_2NH_4)$; $(CH_2)_3(CO_2NH_4)_2$. — $(CH_2)_3(CO_2Na)(CO_2H) + 2\,H_2O$; $(CH_2)_3(CO_2Na)_2 + {}^1/_2\,H_2O$. — $(CH_2)_3(CO_2H)(CO_2K) + H_2O$; $(CH_2)_3(CO_2K)_2 + H_2O$. — $(CH_2)_3(CO_2)_2Mg + 3\,H_2O$. — $(CH_2)_3(CO_2)_2Ca + 4\,H_2O$, in kaltem H_2O leichter löslich als in heißem. — $(CH_2)_3(CO_2)_2Ba + 5\,H_2O$, in H_2O lösliche Nadeln. — $(CH_2)_3(CO_2)_2Zn$, in kaltem H_2O leichter löslich als in heißem. — $(CH_2)_3(CO_2)_2Pb + H_2O$. — $(CH_2)_3(CO_2)_2Cu + {}^1/_2H_2O$ — $(CH_2)_3(CO_2Ag)_2$, Nadeln aus H_2O.

Dimethylester $(CH_2)_3(CO_2CH_3)_2$. Aus der Säure in Methylalkohol durch HCl[22]). Siedep. 214°, 93,5—94,5° bei 13 mm. Spez. Gewicht 1,09337 bei 15°.

Äthylester $(CH_2)_3(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$. Aus dem Anhydrid und abs. Alkohol in der Kälte[23]). In H_2O unlöslicher Sirup.

Diäthylester $(CH_2)_3(CO_2C_2H_5)_2$. Siedep. 236,5—237° (Reboul).

Chlorid $(CH_2)_3(COCl)_2$. Siedep. 216—218° (Reboul); 100° bei 15 mm[22]).

Anhydrid $(CH_2)_3{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Aus der Säure[24]) oder dem Silbersalz[23]) durch Acetylchlorid. Nadeln vom Schmelzp. 150° bei 10 mm. Schwer löslich in Äther.

---

[1]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1122 [1908].
[2]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 640 [1885].
[3]) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 501 [1878].
[4]) Vorländer u. Knötzsch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 318 [1897]. — Wislicenus u. Limpach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 128 [1878].
[5]) Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1055 [1886]. — Conrad u. Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **222**, 254 [1884].
[6]) Dressel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 177 [1890].
[7]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2346 [1894].
[8]) Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 975 [1897].
[9]) Vorländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1878 [1899].
[10]) Vanzetti u. Coppadoro, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**, II, 209 [1903].
[11]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 562 [1898].
[12]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 369 [1881].
[13]) Marfori, Annali di Chim. e Farmacol. **23**, 193 [1896].
[14]) Baer u. Blum, Deutsche med. Wochenschr. **34**, 1543 [1908]; Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 80 [1907]. — Wilenko, Deutsche med. Wochenschr. **34**, 1385, 1897 [1908].
[15]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 283 [1889].
[16]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 275 [1893].
[17]) Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 204 [1894].
[18]) Paolini, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 402 [1902].
[19]) Bischoff u. v. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4084 [1902].
[20]) Curtius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 189 [1900].
[21]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1578 [1909].
[22]) Meerburg, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 367 [1899].
[23]) Markownikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 283 [1877].
[24]) Mol, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **26**, 373 [1907].

Amid $(CH_2)_3(CONH_2)_2$ [1]. Schmelzp. 175°. Löslich in H_2O.

Imid $(CH_2)_3\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$. Aus der Säure und NH_3 [2]) oder Acetonitril [3]) oder aus ihrem Nitril [4]). Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 151—152°. Sublimierbar. Unlöslich in Äther.

Nitril $(CH_2)_3\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}$. Aus Trimethylenbromid und KCN [5]). Schmelzp. —29°. Siedep. 285—287,4°; 142° bei 10 mm.

α-Chlorglutarsäure $CH_2\begin{matrix}CHCl\cdot CO_2H\\CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$. Aus Glutaminsäure durch HCl und $NaNO_2$ [6]). Schmelzp. 100°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther; unlöslich in Benzol, Petroläther. Durch H_2O zersetzlich.

β-Bromglutarsäure $CHBr\begin{matrix}CH_2CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}$. Aus β-Oxyglutarsäure durch HBr bei 100° [7]) oder aus Glutaconsäure durch HBr bei 40° im Rohr [8]). Schmelzp. 139—140° (H_2O-frei).

Dibromglutarsäure. [9])

Brenzweinsäure Methylbernsteinsäure $CH_3CH(CO_2H)\cdot CH_2(CO_2H)$. Kommt in der Natur nicht vor. Sie entsteht aus Weinsäure durch trockne Destillation [10]). Prismen vom Schmelzp. 112°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. Sie läßt sich in zwei optisch aktive Säuren zerlegen [11]). Überführung in Oxalsäure durch Bakterien [12]).

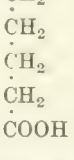
Isobrenzweinsäuren kommen ebenfalls nicht vor. 1. α-Isobrenzweinsäure, Äthylmalonsäure $CH_3CH_2CH(CO_2H)_2$ [13]). Schmelzp. 111,5 (H_2O-frei). Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. — 2. β-Isobrenzweinsäure, Dimethylmalonsäure $(CH_3)_2:C:(CO_2H)_2$ [14]). Schmelzp. 192—193° (unter Zersetzung). Löslich in H_2O und Äther, schwer in Alkohol.

Adipinsäure.

Mol.-Gewicht 146,10.

Zusammensetzung: 49,28% C, 6,91% H, 43,81% O.

$C_6H_{10}O_4$.



Vorkommen: Im Rübensaft [15]).

Bildung: Durch Oxydation von Sebacinsäure $(CH_2)_8(CO_2H)_2$ oder von Fetten (Schweinefett, Cocosnußöl u. a.) mit HNO_3 [16]); durch Oxydation bestimmter Fraktionen italienischer

[1]) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2943 [1890].
[2]) Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **12**, 281 [1882].
[3]) Seldner, Amer. Chem. Journ. **17**, 533 [1895].
[4]) Bogert u. Eccles, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 20 [1902].
[5]) Henry, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 618 [1885].
[6]) Jochem, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 118 [1900].
[7]) Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2047 [1899].
[8]) Ssemenow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 386 [1899].
[9]) Reboul u. Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 348 [1877].
[10]) Béchamp, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 371. — Bourgoin, Annales de Chim. et de Phys. [5] **12**, 419 [1877].
[11]) Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1170 [1895]; **29**, 1254 [1896].
[12]) Banning, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 395 [1902].
[13]) Wislicenus u. Urech, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 93 [1873]. — Schey, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 356 [1897].
[14]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 336 [1876]. — Thorne, Journ. Chem. Soc. **39**, 543 [1881].
[15]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1156 [1882].
[16]) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] **66**, 166 [1837]. — Bromeis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 105 [1840]. — Malaguti, Annales de Chim. et de Phys. [3] **16**, 84 [1846].

Erdöle[1]); durch Oxydation von Cyclohexanon $C_6H_4(O) \cdot H_6$ mittels $KMnO_4$[2]) oder HNO_3[3]) oder von Campherphoron $C_9H_{14}O$ mittels Chromsäuregemisch[4]); aus Schleimsäure[5]), Zuckersäure[6]), Isozuckersäure[7]) durch Reduktion mittels HJ oder Natriumamalgam; aus Muconsäure $(CH)_4 \cdot (CO_2H)_2$ durch Natriumamalgam[8]); aus β-Jodpropionsäure $CH_2J \cdot CH_2CO_2H$ und Silber bei 100—160°[9]); aus Dibrom- oder Dijodbutan-1, 4[10]), aus Pyrrolidin[11]), aus α-Tetrahydronaphtylamin[12]); weitere Bildungsweisen[13]); elektrolytische Synthesen[14]).

Darstellung: Durch Oxydation der Sebacinsäure mittels HNO_3[15]). Durch Oxydation der um 80° siedenden Fraktion der kaukasischen Naphta mittels HNO_3[16]). Durch Oxydation des Cyclohexanols $C_6H_{11}OH$ mittels HNO_3[17]) oder mittels $KMnO_4$ in alkalischer Lösung[18]). Aus Chlorpropylcyanid $ClCH_2CH_2CH_2CN$ und Natriummalonester und Verseifung des entstandenen Cyanpropylmalonesters (Siedep. 170—175° bei 40 mm) durch verdünnte H_2SO_4[19]). Elektrolytische Darstellung[20]). Trennung der Adipinsäure von Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure[21]).

Physiologische Eigenschaften: Adipinsäure wird durch den tierischen Organismus nur zu ca. 50% verbrannt[22]). Vermindert die Acetonkörperausscheidung[22]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 148°; 149—149,5°; 150°; 153—153,5°. Siedep. 265° bei 100 mm, 205,5° bei 10 mm. Molekulare Verbrennungswärme 668,6 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[23]). Wenig löslich in H_2O (1,4 : 100 H_2O bei 15°), leicht in Alkohol, weniger in Äther. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Krystallisiert unzersetzt aus heißer konz. HNO_3. Beim Erhitzen des Ca-Salzes mit $Ca(OH)_2$ erfolgt Spaltung in C_4H_{10} und $CaCO_3$; durch Destillation des Ca-Salzes entsteht Cyclopentanon C_5H_8O.

Salze:[24]) Einige Salze sind in kaltem H_2O löslicher als in heißem. Acidität der sauren Salze[25]). — $(CH_2)_4(CO_2NH_4)_2$. — $(CH_2)_4(CO_2Na)_2 + 2\,H_2O$, $+ {}^1/_2\,H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2K)_2$, zerfließlich; $(CH_2)_4(CO_2K)_2 + (CH_2)_4(CO_2H)(CO_2K)$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Mg + 4\,H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Ca + H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Sr + {}^1/_2\,H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Ba$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Zn + 2\,H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Cd + 2\,H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Hg$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Pb$, Blätter aus H_2O. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Mn + H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Ni + 4\,H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2)_2Co + 4\,H_2O$.

[1]) Balbiano, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 437 [1902].
[2]) Rosenlew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2202 [1906].
[3]) Hollemann, van der Laan u. Slijper, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 19 [1905]. — Mayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 363 [1893].
[4]) Kachler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 82 [1872].
[5]) Crum-Brown, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 19 [1863].
[6]) De la Motte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1572 [1879].
[7]) Tiemann u. Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1266 [1886].
[8]) Rupe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 16 [1890]. — Marquardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 385 [1869].
[9]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 221 [1869].
[10]) Hamonet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 345 [1901].
[11]) v. Braun, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1993.
[12]) Bamberger u. Althausse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1895 [1888].
[13]) Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 663, 3283 [1895]. — Roth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1179 [1896]. — Montemartini, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 263 [1896]. — Lean u. Lees, Journ. Chem. Soc. **71**, 1067 [1897].
[14]) Brown u. Walker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 117 [1891]. — Vanzetti u. Coppadoro, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**, II, 209 [1903].
[15]) Arppe, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 300. — Dieterle u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2221 [1884]. — Dagegen: Ince, Journ. Chem. Soc. **67**, 155 [1895].
[16]) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 34 [1898]. — Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1769 [1899].
[17]) Bouveault u. Locquin, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 437 [1908].
[18]) Mannich u. Hâncu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 575 [1908].
[19]) Mellor, Proc. Chem. Soc. **16**, 215 [1900].
[20]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1038 [1903].
[21]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 562 [1898].
[22]) Baer u. Blum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 101 [1908].
[23]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 283 [1889].
[24]) Arppe, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 301. — Dieterle u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2222 [1884].
[25]) Smith, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 193 [1898].

$+ 2\,H_2O$ aus heißer Lösung gefällt. — $(CH_2)_3(CO_2)_2Cu$, $+ H_2O$, $+ 2\,H_2O$. — $(CH_2)_4(CO_2Ag)_2$, flockiger Niederschlag.

Derivate: Methylester $(CH_2)_4 \cdot (CO_2H) \cdot (CO_2CH_3)$ [1]). Siedep. 162° bei 10 mm. Schmelzpunkt von 3° an.

Dimethylester $(CH_2)_4(CO_2CH_3)_2$ [2]). Siedep. 112° bei 10 mm. Schmelzp. 8°.

Äthylester $(CH_2)_4(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$ [3]). Schmelzp. 29°. Siedep. 160° bei 7 mm.

Diäthylester $(CH_2)_4(CO_2C_2H_5)_2$ [4]). Siedep. 245°.

Chlorid $(CH_2)_4(COCl)_2$ [5]). Siedep. 125—128 bei 11 mm (nicht ganz unzersetzt).

Anhydrid $(CH_2)_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} O$. Aus dem Natriumsalz und Chlorid der Säure [5]). Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 95—100°; 98°.

Adipinaminsäure $(CH_2)_4 \cdot (CO_2H)(CONH_2)$. Aus dem Anhydrid und NH_3 [6]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 125—136°.

Amid $(CH_2)_4(CONH_2)_2$ [7]). Krystalle vom Schmelzp. 220°; 222°. In H_2O wenig löslich.

Nitril $(CH_2)_4(CN)_2$ [8]). Schmelzp. +1°. Siedep. 180—182° bei 2 mm.

Anilid $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Aus der Säure und Anilin bei 240° [9]). Unlöslich in Äther.

3-Acetyladipinsäure $(CH_2)_3(CH \cdot OCCH_3)(CO_2H)_2$. Platten aus Äther vom Schmelzp. 102°. Löslich in H_2O oder Alkohol [10]).

3, 4-Dichloradipinsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2CO_2H$. Aus Hydromuconsäure durch Chlor in Eisessiglösung [11]). Nadeln (aus H_2O) vom Schmelzp. 200° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol.

3-Bromadipinsäure $HO_2C \cdot CH_2CHBrCH_2CH_2CO_2H$. Aus Hydromuconsäure und HBr [12]). Prismen vom Schmelzp. 147°. In H_2O wenig löslich.

Bromadipinsäure $(CH_2)_3(CHBr)(CO_2H)_2$ vom Schmelzp. 131°. Aus Adipinsäure und Brom bei 160° [13]). Durch H_2O teilweise zersetzlich.

Dibromadipinsäuren. 2, 3-Säure $HO_2C \cdot (CH_2)_2(CHBr)_2CO_2H$ existiert als Dimethylester [14]). — 2, 5-Säure $HO_2C \cdot CHBr(CH_2)_2CHBrCO_2H$ vom Schmelzp. 191 [13]) [15]), Säulen aus H_2O; 192—193° [16]). — 2, 5-Säure vom Schmelzp. 138—139° [15]). — 3, 4-Säure $HO_2C \cdot CH_2(CHBr)_2CH_2CO_2H$ [14]), Nadeln vom Schmelzp. 190° (unter Zersetzung).

Tribromadipinsäure $(CH_2)(CHBr)_3(CO_2H)_2$ [17]). Nadeln vom Schmelzp. 177—180°.

Tetrabromadipinsäure $(CHBr)_4(CO_2H)_2$ [14]). Blätter aus verdünntem Alkohol vom Zersetzungsp. gegen 250°. Löslich in Äther, heißem Alkohol.

Azelainsäure.

Mol.-Gewicht 188,16.

Zusammensetzung: 57,40% C, 8,59% H, 34,01% O.

$C_9H_{16}O_4$.

[1]) Bouveault u. Locquin, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 432 [1908].

[2]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 1038, 1043 [1903].

[3]) Blaise u. Koehler, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 215 [1910].

[4]) Arppe, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 301. — Dieterle u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2222 [1884].

[5]) Etaix, Annales de Chim. et de Phys. [7] **9**, 370 [1896].

[6]) Etaix, Annales de Chim. et de Phys. [7] **9**, 375 [1896].

[7]) Etaix, Annales de Chim. et de Phys. [7] **9**, 402 [1896]. — Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1772 [1899].

[8]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **95**, 1901 [1909]. — Hamonet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 345 [1901]. — Henry, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1901**, 367.

[9]) Bödtker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2765 [1906].

[10]) Simonsen, Journ. Chem. Soc. **91**, 184 [1907].

[11]) Ruhemann, Journ. Chem. Soc. **57**, 939 [1890].

[12]) Willstätter u. Hollander, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1818 [1901].

[13]) Gal u. Gay-Lussac, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 250 [1870].

[14]) Rupe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 22 [1890].

[15]) Rosenlew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2090 [1904].

[16]) Rondel Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **93**, 716 [1908].

[17]) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 269 [1873].

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CH_2)_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Bildung: Azelainsäure bildet sich beim Ranzigwerden der Fette und der Ölsäure[1]); durch Oxydation von Ricinusöl[2]), Cocosöl[3]), chinesischem Wachs[4]) mittels HNO_3, des Keratins (Hornspäne) mittels $KMnO_4$[5]), der Oxystearinsäure $CH_3(CH_2)_7CH \cdot OH(CH_2)_8CO_2H$ mittels CrO_3[6]); durch Zersetzung des Ozonids des Ricinolsäuremethylesters[7]); aus Dibrompentan[8]); aus 2, 8-Dimethylsäure-Nonandisäure[9]) und aus Pelargylamidazelainsäure[10]).

Darstellung: Durch Oxydation des Ricinusöles mittels HNO_3[11]) oder des durch Verseifen aus Ricinusöl gewonnenen Ricinoleins mittels alkalischer Permanganatlösung[12]). Darstellung aus dem Ozonid der Ölsäure[13]).

Physiologische Eigenschaften: Durch den tierischen Organismus ist die Säure nur zu ca. 50% verbrennbar; Einfluß auf die Acetonkörperausscheidung[14]). Giftigkeit der beim Ranzigwerden der tierischen Fette und Öle entstehenden Oxyfettsäuren[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blätter oder Nadeln vom Schmelzp. 106,2°. Siedep. über 360° (unter Bildung von Anhydrid), 225,5° bei 10 mm. Molekulare Verbrennungswärme 1140,1 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[16]). Brechungsvermögen[17]). Neutralisationswärme (mit KOH) 41,53 Cal. Löslich in heißem H_2O, in Alkohol leicht, in Äther. Destillation des Kalksalzes[18]). Glühen mit Kalk[19]).

Salze:[20]) Die meisten Salze sind in heißem Wasser löslich. — $(CH_2)_7(CO_2H)(CO_2NH_4)$; $(CH_2)_7(CO_2NH_4)_2$. — $(CH_2)_7(CO_2Na)_2 + H_2O$; $(CH_2)_7(CO_2Na)_2 + (CH_2)_7(CO_2H)(CO_2Na)$. — $(CH_2)_7(CO_2H)(CO_2K) + (CH_2)_7(CO_2H)_2$; $(CH_2)_7(CO_2H)(CO_2K)$; $(CH_2)_7(CO_2K)_2$, $+ 2\,H_2O$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Mg + 3\,H_2O$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Ca$, wenig löslich in H_2O. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Sr + H_2O$, $+ 2\,H_2O$. — $[(CH_2)_7(CO_2H)CO_2]_2Ba$; $(CH_2)_7(CO_2)_2Ba + H_2O$; $[(CH_2)_7(CO_2)_2Ba]_2 + [(CH_2)_7(CO_2H)CO_2]_2Ba$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Zn$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Cd$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Pb$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Mn + 3\,H_2O$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Fe(OH) + 2\,H_2O$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Co + 6\,H_2O$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Ni + 6\,H_2O$. — $(CH_2)_7(CO_2)_2Cu$. — $(CH_2)_7(CO_2Ag)_2$, $+ {}^1/_2\,H_2O$.

Derivate: Diäthylester $(CH_2)_7(CO_2C_2H_5)_2$. Aus der Säure und Alkohol durch 20stündiges Erwärmen bei Gegenwart von H_2SO_4[21]). Siedep. 291—292°.

Anhydrid $(CH_2)_7\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Aus der Säure durch längeres Kochen mit Acetylchlorid[22]). Schmelzp. 52—53°; 56—57°. Unlöslich in Ligroin.

---

[1]) Scala, Stazioni sperim. agr. ital. **30**, 613 [1898].
[2]) Arppe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 86 [1862].
[3]) Wirz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 261 [1857].
[4]) Buckton, Jahresber. d. Chemie **1857**, 303.
[5]) Lissizin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 226 [1909].
[6]) Shukoff u. Schestakoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **35**, 1 [1903].
[7]) Haller u. Brochet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 496 [1910].
[8]) Braun, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1993.
[9]) Haworth u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 104 [1894].
[10]) Spieckermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 813 [1896].
[11]) Gantter u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1552 [1881]. — Derlon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1938 [1898].
[12]) Maquenne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1061 [1899].
[13]) Harries u. Türk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3742 [1906]. — Molinari u. Fenaroli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2789 [1908].
[14]) Baer u. Blum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 101 [1908].
[15]) Stockmeyer, Vierteljahrsschr. f. Nahr.- u. Genußm. **1889**, 428.
[16]) Bethmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **5**, 401 [1890].
[17]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 275 [1893].
[18]) Harries u. Tank, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4555 [1907].
[19]) Derlon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1960 [1898].
[20]) Arppe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 95 [1862]; Zeitschr. f. Chemie **1865**, 296. — Gantter u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1552 [1881].
[21]) Miller, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 421 [1899].
[22]) Anderlini, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 476.

Diphenylester $(CH_2)_7(CO_2C_6H_5)_2$. Aus dem Chlorid und Phenol bei 160° [1]. Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 48—49°. Löslich in Äther und Benzol.

Menthylester $(CH_2)_7(CO_2C_{10}H_{19})_2$ [2]. Öl vom Siedep. 254—256° bei 20 mm. Linksdrehend.

Chlorid $(CH_2)_7(COCl)_2$ [3]. Siedep. 165° bei 13 mm; 166° bei 18 mm.

Azelainaminsäure $(CH_2)_7(CO_2H)(CONH_2)$ [4]. Nadeln vom Schmelzp. 93—95°.

Amid $(CH_2)_7(CONH_2)_2$ [5]. Prismen vom Schmelzp. 175—176°.

Nitril $(CH_2)_7(CN)_2$. Aus dem Amid durch PCl_5 [6]. Öl vom Siedep. 195—196° bei 20 mm. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol oder Äther.

α, α-Dibromazelainsäure $(HO_2C)\cdot CHBr(CH_2)_5\cdot CHBr(CO_2H)$. Aus der Säure, Brom und rotem Phosphor. Öl [7].

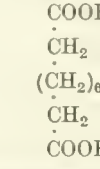
Thioazelainsäure $(CH_2)_7(COSH)_2$ [1]. Nadeln (aus Äther) vom Schmelzp. 72—74°.

Sebacinsäure.

Mol.-Gewicht 202,18.

Zusammensetzung: 59,35% C, 8,99% H, 31,66% O.

$C_{10}H_{18}O_4$.



Bildung: Die Sebacinsäure bildet sich beim Ranzigwerden der Fette und der Ölsäure [8]; durch Oxydation von Walrat, Stearinsäure [9], Convolvulinsäure, Jalapin, Jalapinsäure [10] mittels HNO_3, von Oxystearinsäure $(CH_3CH_2)_7CHOH(CH_2)_8CO_2H$ mittels CrO_3 [11]; bei der trocknen Destillation der Ölsäure [12] oder bei der Destillation des Ricinusöles mit Kalihydrat [13]; aus 2, 9-Dimethylsäure-Dekandisäure [14]; durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Korksäureäthylesters entsteht der Diäthylester [15].

Darstellung: Aus Ricinusöl durch die Natronschmelze [16].

Physiologische Eigenschaften: Nur zu 50% durch den tierischen Organismus verbrennbar, der nicht verbrannte Teil wird im Harn wieder ausgeschieden; Einfluß auf die Acetonkörperausscheidung [17]. Sebacinsäurediäthylester erhöht die Atemgröße (Kaninchen per os 2—3 ccm), lähmt in größeren Dosen die Nervenzentren [18]. Giftigkeit der beim Ranzigwerden der tierischen Fette und Öle entstehenden Oxyfettsäuren [19].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen oder federartige Krystalle vom Schmelzp. 133—133,5°. Siedep. 232° bei 10 mm. Molekulare Verbrennungswärme 1291,9 Cal.;

[1] Bouchonnet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1599 [1905].
[2] Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1578 [1909].
[3] Etaix, Annales de Chim. et de Phys. [7] **9**, 398 [1896].
[4] Etaix, Annales de Chim. et de Phys. [7] **9**, 402 [1896].
[5] Solonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **28**, 558 [1896].
[6] Solonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **29**, 410 [1897].
[7] Neuberg, Biochem. Zeitschr. **1**, 282 [1906].
[8] Scala, Stazioni sperim. agr. ital. **30**, 613 [1898].
[9] Arppe, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 296.
[10] Mayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **83**, 143 [1852]; **95**, 160 [1855]. — Nelson u. Bayne, Jahresber. d. Chemie **1874**, 625.
[11] Shukoff u. Schestakoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **35**, 1 [1903].
[12] Redtenbacher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 188 [1840].
[13] Bouis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 303 [1851]; **97**, 34 [1856].
[14] Haworth u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 600 [1892].
[15] Brown u. Walker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 121 [1891].
[16] Witt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 220 [1874].
[17] Baer u. Blum, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 101 [1908].
[18] Vogel, Archiv f. d. ges. Physiol. **67**, 141 [1867].
[19] Stockmeyer, Vierteljahrsschr. f. Nahr.- u. Genußm. **1889**, 428.

1295,3 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen [1]). Brechungsvermögen [2]). Neutralisationswärme [3]). Elektrolyse [4]). In H_2O wenig, in Alkohol oder Äther leicht löslich. Beim Glühen mit Kalk entsteht Sebacin $C_{10}H_{18}$. Valeraldehyd und Önanthol. HNO_3 oder $KMnO_4$ oxydieren zu Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure; CrO_3-Gemisch ist ohne Wirkung. Durch Chlor entstehen im Sonnenlichte Chlorsebacinsäuren [5]). Acide [6]).

Salze: [7]) $(CH_2)_8(CO_2H)(CO_2Na)$; $(CH_2)_8(CO_2Na)_2$. — $(CH_2)_8(CO_2H)(CO_2K)$; $(CH_2)_8(CO_2K)_2$. — $(CH_2)_8(CO_2)_2Mg$; $[(CH_2)_8(CO_2H)(CO_2)]_2Mg$. — $(CH_2)_8(CO_2)_2Ca$. — $[(CH_2)_8(CO_2H)(CO_2)]_2Sr$. — $[(CH_2)_8(CO_2H)(CO_2)]_2Ba$, leicht lösliche Nadeln; $(CH_2)_8(CO_2)_2Ba$. — $(CH_2)_8(CO_2)_2Zn$. — $(CH_2)_8(CO_2)_2Hg$; $(CH_2)_8(CO_2Hg)_2$. — $[(CH_2)_8(CO_2H)(CO_2)]_3Al$. — $(CH_2)_8(CO_2)_2Pb$. — $(CH_2)_8(CO_2)_2Co$. — $(CH_2)_8(CO_2)_2Cu$. — $(CH_2)_8(CO_2Ag)_2$.

Dimethylester $(CH_2)_8(CO_2CH_3)_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Äther) vom Schmelzp. 38°; 36°. Siedep. 288° (nicht unzersetzt) [8]).

Äthylester $(CH_2)_8(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$. Aus der Säure und Alkohol bei Gegenwart von konz. H_2SO_4 [8]).

Diäthylester $(CH_2)_8(CO_2C_2H_5)_2$ [8]). Siedep. 307—308°. Erstarrt bei 4—5°.

Sebacin $(CH_2)_8(CO_2)_2(OH)_4(C_3H_5)_2$. Aus der Säure und Glycerin bei 200° [9]). Krystalle.

Dimenthylester $(CH_2)_8(CO_2C_{10}H_{19})_2$ [10]). Öl vom Siedep. 256—258° bei 20 mm. Linksdrehend.

Anhydrid $(CH_2)_8\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Aus dem Chlorid und Natriumsalz bei 200° [11]). Warzen (aus Benzol) vom Schmelzp. 78°; 74,5°.

Chlorid $(CH_2)_8(COCl)_2$ [23]). Siedep. 203° bei 30 mm.

Sebaminsäure $(CH_2)_8(CO_2H)(CONH_2)$. Aus dem Ester und Ammoniak [12]) oder durch Destillation des Ammoniumsalzes [13]). Schmelzp. 170°. Löslich in Alkohol und heißem H_2O.

Amid $(CH_2)_8(CONH_2)_2$. Aus der Säure und Rhodanammonium bei 155—160° [14]); aus dem Chlorid [15]). Schmelzp. 208°. Löslich in heißem H_2O oder Alkohol.

Nitril $(CH_2)_8(CN)_2$. Aus dem Amid durch Destillation mit PCl_5 [16]). Siedep. 199—200° bei 15 mm.

Dianilid $(CH_2)_8(CONHC_6H_5)_2$. Schmelzp. 198° [17]).

2, 9-Dibromsebacinsäure $HO_2C \cdot CHBr(CH_2)_6CHBr \cdot CO_2H$. Aus der Säure und Brom bei Phosphorgegenwart [18]). Schmelzp. 136°; 117,5—119° [19]). Löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin, C_2S.

Tetrabromsebacinsäure $(CH_2)_4(CHBr)_4(CO_2H)_2$ [18]). Blätter (aus Alkohol) vom Schmelzp. 165°. Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

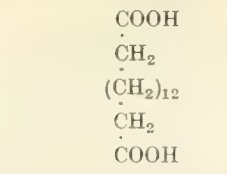
Thapsiasäure, Tetradekamethylendicarbonsäure.

Mol.-Gewicht 286,30.

Zusammensetzung: 67,06% C, 10,59% H, 22,35% O.

$C_{16}H_{30}O_4$.

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 284 [1889].
[2]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 275 [1893].
[3]) Massol, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 746 [1897].
[4]) Petersen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **33**, 698 [1900].
[5]) Carlet, Jahresber. d. Chemie **1853**, 429.
[6]) Curtius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 212 [1900].
[7]) Nelson, Journ. Chem. Soc. **27**, 301 [1874].
[8]) Nelson, Jahresber. d. Chemie **1876**, 576.
[9]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **41**, 293 [1854].
[10]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1578 [1909].
[11]) Auger, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 363 [1891].
[12]) Rowney, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 123 [1852].
[13]) Kraut, Jahresber. d. Chemie **1863**, 358.
[14]) Solonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **28**, 558 [1896].
[15]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2350 [1898].
[16]) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2252 [1892].
[17]) Bénech, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 920 [1900].
[18]) Weger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1212 [1894].
[19]) Claus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 337 [1895].



Vorkommen: In den Wurzeln von Thapsia garganica L.[1]).

Darstellung: Aus den getrockneten Thapsiawurzeln durch Extraktion mit Äther; das Kaliumsalz fällt nach 24 Stunden aus der alkalischen Lösung[1]). Aus der Juniperinsäure $CH_2(OH)(CH_2)_{14} \cdot COOH$ durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schuppen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 124°. Löslich in Alkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser oder Benzol. Destilliert unzersetzt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid $C_{16}H_{28}O_3$ (vom Schmelzp. 71°, aus Benzol)[1]).

$(CH_2)_{14}(CO_2K)_2 + (H_2O)_4$, Prismen. — $(CH_2)_{14}(CO_2)_2Ca$, amorph, unlöslich in H_2O. — $(CH_2)_{14}(CO_2Ag)_2$, unlöslicher Niederschlag.

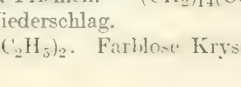
Diäthylester $(CH_2)_{14}(CO_2C_2H_5)_2$. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 39°. Löslich in Alkohol oder Äther[2]).

Fumarsäure (trans-Butendisäure).

Mol.-Gewicht 116,04.

Zusammensetzung: 41,37% C, 3,49% H, 55,14% O.

$C_4H_4O_4$.



Vorkommen: In Fumaria officinalis[3]), Lichen islandicus[4]), in Glaucium luteum[5]), im Kraut von Corydalis bulbosa[6]), ferner in verschiedenen Schwämmen[7]), als Calciumsalz in Hutpilzen[8]), in Speisepilzen (Trüffel, Champignon, Schwarzmorchel) und im Fliegenpilz[9]).

Bildung: Aus Äpfelsäure $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ durch Bac. fluoresc. liquefac.[10]), beim Erhitzen auf 150°[11]), beim Kochen mit HCl[12]), mit HBr[13]), mit NaOH[14]); aus äpfelsaurem Calcium durch PCl_5 und Zersetzen des gebildeten Chlorids mit H_2O[15]); bei der Vakuumdestillation von Crassulaceen-Äpfelsäure[16]); aus Brombernsteinsäure durch Erhitzen[13]); durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Jodbernsteinsäure[17]); aus Brombernsteinsäuren, JK und Cu bei 150°[18]); aus Sulfobernsteinsäure durch die Kalischmelze[19]); Malein-

[1]) Canzoneri, Gazzetta chimica ital. **13**, 514 [1883]; Pharmaz. Ztg. **1884**, 375.
[2]) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 874 [1910].
[3]) Winckler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **4**, 230 [1833]. — Demarcay, Annales de Chim. et de Phys. **56**, 429 [1834].
[4]) Pfaff, Berzelius' Jahresber. **7**, 216 [1826].
[5]) Probst, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 248 [1839].
[6]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **87**, 225 [1853].
[7]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 120 [1854]. — Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **86**, 44 [1853].
[8]) Riegel, Jahresber. f. prakt. Pharmazie **7**, 222 [1843]; **12**, 168 [1846]. — Dessaignes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **37**, 382 [1853].
[9]) Zopf, Schenks Handbuch der Botanik. Breslau 1890. **4**.
[10]) Emmerling u. Reiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 700 [1902].
[11]) Lassaigne, Annales de Chim. et de Phys. [2] **11**, 93 [1819]. — Pelouze, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **11**, 265 [1834].
[12]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1856**, 463.
[13]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 21 [1864].
[14]) Fichter u. Dreyfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1453 [1900].
[15]) Perkin u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 24 [1859].
[16]) Aberson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1440 [1898].
[17]) Brunner u. Chuard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 201 [1897].
[18]) Swarts, Jahresber. d. Chemie **1868**, 259.
[19]) Messel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 20 [1871].

säure $\begin{matrix} HO_2C \cdot CH \\ \| \\ HO_2C \cdot CH \end{matrix}$ lagert sich leicht in Fumarsäure um[1]); aus Maleinsäure durch Erhitzen mit konz. Rhodankaliumlösung[2]), durch Einwirkung der beim Erwärmen von arseniger Säure mit HNO_3 sich entwickelnden Gase[3]); aus Asparaginsäure $CH_2 \cdot CH(NH_2)(CO_2H)_2$ durch konz. HCl und $NaNO_2$[4]); aus Asparagin $CH_2 \cdot CH(NH_2)(CO_2H)(CONH_2)$, CH_3J und KOH[5]); aus Proteinstoffen durch Einwirkung von konz. Königswasser[6]); aus Protocetrarsäure durch Spaltung mittels Alkali[7]); aus malonsaurem Silber und Dichlor- oder Dibromessigsäure[8]) sowie durch Kondensation von Malonsäure mit Glyoxylsäure bei Pyridingegenwart synthetisch[9]); aus Äthylentricarbonester[10]); aus β-Dichlorpropionester und KCN[11]); Bildung der Ester[12]).

Darstellung: Aus Äpfelsäure durch portionsweises Erhitzen auf 140–150° 40 Stunden, Lösen in heißem H_2O und Wiederholung des Verfahrens mit dem eingedampften Filtrat[13]). Aus Brombernsteinsäurebromid $CH_2 \cdot CHBr \cdot (CO_2Br)_2$ durch Behandeln mit heißem H_2O[14]). Trennung der Fumarsäure von der Maleinsäure über das Cersalz[15]).

Physiologische Eigenschaften: Fumarsäure kann durch Hefen (Sarcina flava) assimiliert werden[16]); als Nährstoff (C-Quelle) für Schimmelpilze[17]), so nutzt Penicillium glaucum die Fumarsäure aus, die Maleinsäure dagegen nicht; als Nährstoff für Bakterien[18]). Niedere Pilze, Algen usw. gehen durch Einwirkung einer 1—2 proz. Fumarsäurelösung zugrunde, für höhere Tiere aber ist die Säure nicht giftig im Gegensatz zur isomeren, labilen Maleinsäure[19]). Steigerung der Sauerstoffaufnahme der Tiergewebe durch Fumarsäure[20]), isolierte Tiergewebe oxydieren Fumarsäure zu CO_2 und H_2O wie der lebende Organismus, Einwirkung von Alkohol, Aceton, CH_2O, HCN, As_2O_3 u. a. vernichtet diese Fähigkeit der Gewebe, Sauerstoff und NaCl (in geringer Menge) steigert sie[21]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln, Prismen oder Blätter vom Schmelzp. 286—287° (im geschlossenen Röhrchen); sublimiert bei 200°. Spez. Gewicht 1,625. Elektrisches Leitungsvermögen[22]). Neutralisationswärme (durch NaOH). Lösungswärme —5,901 Cal., Verbrennungswärme 319,28 Cal., 320,7 Cal. Elektrizitätseinwirkung[23]). In H_2O wenig löslich, in Alkohol (1:21) löslich. Geht durch Erhitzen über 200° in Maleinsäureanhydrid über $\begin{matrix} CH \cdot CO \\ \| \\ CH \cdot CO \end{matrix} > O$, durch stärkeres Erhitzen in CO_2 und CO[24]). Aus Maleinsäureanhydrid entsteht durch PCl_5 Fumarsäureanhydrid. Isomerisation der Fumarsäure zu Maleinsäure in alkoholischer Lösung

[1]) Tanatar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **273**, 33 [1893]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **12**, 112 [1891]. — Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4266 [1903].

[2]) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 323 [1895].

[3]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3241 [1900].

[4]) Ducceschi, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 339 [1901].

[5]) Körner u. Menozzi, Gazzetta chimica ital. **13**, 352 [1883].

[6]) Mühlhäuser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 176 [1857].

[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 300 [1898].

[8]) Komnenos, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 169 [1883].

[9]) Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 53 [1901].

[10]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4942 [1907].

[11]) Werigo u. Tanatar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 368 [1874].

[12]) Michael u. Schultheß, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 591 [1891]. — Curtius u. Koch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 477 [1888].

[13]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 676 [1885].

[14]) Volhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 158 [1887]; **268**, 256 [1892].

[15]) Rimbach u. Kilian, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **368**, 110 [1909].

[16]) Laurent, Annales de la Soc. belg. de Microscopie **14**, 29 [1890]. — Boersch, Diss. Erlangen 1893.

[17]) Buchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1161 [1892]. — Dox, Journ. of biol. Chemistry **8**, 265 [1910].

[18]) Maaßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 390 [1895].

[19]) Ishizuka, Bulletin of the College of Agricult. Tokyo **2**, Nr. 7 [1896].

[20]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **30**, 172 [1910].

[21]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **31**, 478 [1911].

[22]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 380 [1889].

[23]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 687 [1898].

[24]) De Coninck, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1903**, 633.

durch die Uviollampe[1]). $KMnO_4$ oxydiert in saurer Lösung zu HCO_2H und CO_2[2]). Reduktion mittels Natriumamalgam oder konz. JH führt in Bernsteinsäure über, ebenso Zink und KOH oder elektrolytische Reduktion[3]). Aus Fumarsäure und NaOH entsteht bei längerem Erhitzen auf 100° i-Äpfelsäure. Mit Brom verbindet sie sich zu Dibrombernsteinsäure. Einwirkung von Ammoniak (spez. Gewicht 0,908) bei 120—130° führt zu Asparaginsäureäthylester[4]). Beim Kochen von Fumarsäure mit Anilin entsteht kein Anilid (Unterschied von Maleinsäure). Kondensation mit C_6H_5CHO[5]). Einwirkung von Acetylchlorid[6]). Aromatische Ester: Phenyl-, Benzyl-[7]), Menthylester[8]). Derivate der p-Aminophenole[9]). Fumarsäure als quantitatives Trennungsmittel des Thoriums von anderen, seltenen Erden[10]).

Salze:[11]) $(CH)_2(CO_2NH_4)(CO_2H)$. — $(CH)_2(CO_2Na)_2 - H_2O$. — $3\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2K)(CO_2H)$; $[(CH)_2(CO_2K)(CO_2H)]_2 \cdot (CH)_2(CO_2H)_2$; $(CH)_2(CO_2K)_2 + 2\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Mg + 4\,H_2O$ (bei 100° $- 2\,H_2O$). — $(CH)_2(CO_2)_2Ca + 3\,H_2O$, in H_2O schwer löslich, über H_2SO_4 getrocknet $- 1^1/_2\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Sr + 3\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$, $+ 3\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Zn + 3\,H_2O$, $+ 4\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_3Ce_2$, $(CH)_2 \cdot (CO_2H)_2 - 2\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2Hg)_2$. — $(CH)_2(CO_2)_2Pb + 2\,H_2O$, löslich in heißem H_2O; $(CH)_2(CO_2)_2Pb - PbO + H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Mn + 3\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Fe(OH)$. — $(CH)_2(CO_2)_2Co + 3\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Ni + 4\,H_2O$. — $(CH)_2(CO_2)_2Cu + 3\,H_2O$, $+ H_2O$ nach dem Trocknen über H_2SO_4. — $(CH)_2(CO_2Ag)_2$, $+ H_2O$, löslich in heißem H_2O. — $(CH)_2(CO_2H)_2 \cdot 2\,NH_2OH$[12]), Schmelzp. 138—139°. — $(CH)_2(CO_2H)_2 \cdot (NH_2)_2 - 3\,H_2O$[13]), Schmelzp. 157°, löslich in H_2O. — $(CH)_2(CO_2H)_2 + 2\,H_2SO_4$, Täfelchen.

Dimethylester $(CH)_2(CO_2CH_3)_2$[14]). Prismen vom Schmelzp. 102°. Siedep. 192°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Äther.

Äthylester $(CH)_2(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$. Aus Fumarsäure durch 1 proz. alkoholischer HCl[15]). Schmelzp. 66°; 70°. Siedep. 147° bei 16 mm. Löslich in Alkohol, Äther.

Diäthylester $(CH)_2(CO_2C_2H_5)_2$[16]). Siedep. 218,5°.

Äthylenester $(CH)_2(CO_2C_2H_4)_2$. Aus dem Silbersalz und Äthylenbromid bei 100°[17]).

Peroxyd $C_4H_2O_4$[18]). Unbeständiges, bei 80° explosives Pulver. Unlöslich in Alkohol. Explodiert heftig durch Anilineinwirkung.

Chlorid $(CH)_2(CO_2Cl)_2$. Aus der Säure durch $SOCl_2$[19]) oder Phtalylchlorid[20]); aus Äpfelsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid durch PCl_5[21]). Siedep. 160°; 60° bei 14 mm.

[1]) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4865 [1909].

[2]) Perdrix, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 645 [1900].

[3]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 85 [1864]. — Paal u. Gerum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2273 [1908].

[4]) Stadnikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 900 [1909].

[5]) Mayrhofer u. Nemeth, Monatshefte f. Chemie **24**, 80 [1903].

[6]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2792 [1881]. — Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1073 [1882].

[7]) Bischoff u. v. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4084 [1902].

[8]) Minguin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 946 [1905].

[9]) Piutti, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, I, 635 [1908]; [5] **18**, II, 312 [1909].

[10]) Metzger, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 901 [1902].

[11]) Rieckher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **49**, 31 [1844]. — Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 153 [1867]. — Rinbach u. Kilian, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **368**, 110 [1910].

[12]) Tanatar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1477 [1896]. — Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4305 [1903].

[13]) Curtius u. Försterling, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 598 [1895].

[14]) Osipow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **11**, 288 [1879]. — Curtius u. Koch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 477 [1888]. — Buchner u. v. d. Heide, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 345 [1901].

[15]) Anschütz u. Drugman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2651 [1897].

[16]) Henry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 177 [1870]. — Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1644 [1878]; **12**, 2282 [1879]. — Gorodetzky u. Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1801 [1888]. — Dubreuil, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 870 [1904].

[17]) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **280**, 188 [1894].

[18]) Vanino u. Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1726 [1896].

[19]) H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **22**, 415 [1901].

[20]) Van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 96 [1906].

[21]) Perkin u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 26 [1859]. — Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 86 [1862/63]. — Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2548 [1881].

Fumaraminsäure $(CH)_2(CO_2H)(CONH_2)$. Aus Asparagin in KOH und CH_3J—CH_3OH [1]), aus l-Bromsuccinaminsäure [2]). Schmelzp. 217°.

Diamid $(CH)_2(CO_2NH_2)_2$ [3]). Schmelzp. gegen 266°. Löslich in heißem H_2O.

Chlorfumarsäure $HO_2C \cdot C \cdot Cl : CH \cdot CO_2H$. Aus Weinsäure oder Traubensäure durch PCl_5 [4]); aus 2, 3-Dichlorbernsteinsäure durch konz. KOH bei 0 [5]). Tafeln (aus Eisessig) vom Schmelzp. 192°. Sublimierbar. Zersetzt sich beim Kochen. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther, kaum löslich in Benzol. Salze [6]).

Bromfumarsäure $HO_2C \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$. Aus Dibrombernsteinsäure durch Erhitzen mit H_2O und HCl [7]). Schmelzp. 185—186°; 179°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. Natriumamalgam reduziert über Fumarsäure zu Bernsteinsäure.

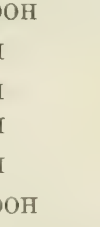
Jodfumarsäure $HO_2C \cdot CJ : CH \cdot CO_2H$. Prismen (aus Äther) vom Schmelzp. 193 bis 194° [8]) (unter Zersetzung); [182—184°] [9]).

Muconsäure.

Mol.-Gewicht 142,06.

Zusammensetzung: 50, 68% C, 4,27% H, 45,05% O.

$C_6H_6O_4$.



Vorkommen: Im Hunde- und Kaninchenharn nach Benzolfütterung [10]).

Bildung: Aus β, γ-(3, 4)-Dibromadipinsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder deren Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali [11]); aus meso-α, δ-Dibromadipinsäure [12]); aus Glyoxal- und Malonsäure: $OHC \cdot CHO + 2\,CH_2(CO_2H)_2 - 2\,CO_2 - H_2O = (CH)_4(CO_2H)_2$ [13]).

Darstellung: Isolierung aus dem Harn [14]).

Physiologische Eigenschaften: Entsteht nach Benzolfütterung im Hundeorganismus, nicht nach Tyrosinfütterung; aus 3 g Benzol 0,2 g Säure. Die Säure (subcutan injiziertes Natriumsalz) wird vom Kaninchenorganismus bis auf 1% verbrannt [10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln vom Zersetzungspunkt gegen 320°; bei 289—290° [10]); von 272° ab [12]); bei 292° [13]). In H_2O oder Äther wenig löslich, leicht in heißem Alkohol oder Eisessig. Mit Brom entsteht Tetrabromadipinsäure. Natriumamalgam reduziert zu β, γ-Dihydromuconsäure.

---

[1]) Grieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2118 [1879].

[2]) Piutti, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 144 [1897].

[3]) Hagen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 275 [1841]. — Curtius u. Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2461 [1886]. — Körner u. Menozzi, Gazzetta chimica ital. **17**, 172 [1887]. — Hell u. Poliakoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 643 [1892].

[4]) Perkin u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 105 [1860]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **53**, 695 [1888].

[5]) Michael u. Tissot, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 393 [1892].

[6]) Kauder, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 30 [1885].

[7]) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 301 [1895].

[8]) Thiele, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 119 [1909].

[9]) v. Bandrowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2697 [1882].

[10]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 58 [1909].

[11]) Rupe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 23 [1890]. — Ruhemann u. Blackman, Journ. Chem. Soc. **57**, 373 [1890]. — H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **22**, 777 [1901].

[12]) Le Sueur u. Haas, Journ. Chem. Soc. **97**, 173 [1910].

[13]) Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1147 [1902].

[14]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 65 [1909].

Salze: $(CH)_4(CO_2K)_2$, löslich in H_2O. — $(CH)_4(CO_2)_2Ba$. — $(CH)_4(CO_2)_2Pb$. — $(CH)_4(CO_2Ag)_2$.

Dimethylester $(CH)_4(CO_2CH_3)_2$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl[1) 2)]. Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 158°.

Diäthylester $(CH)_4(CO_2C_2H_5)_2$ [3)]. Tafeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 63—64°. Siedep. 165—185° bei 29°.

Dimenthylester $(CH)_4(CO_2C_{10}H_{19})_2$ [4)]. Schmelzp. 168°. Linksdrehend.

Diamid $(CH)_4(CO_2NH_2)_2$. Aus β,γ-Dibromadipinsäureester durch konz. NH_3 [3)]. Tafeln (aus Alkohol) von Zersetzungsp. 240° an.

Dichlormuconsäuren $C_6H_4Cl_2O_4$ [5)]. 1. α-Säure [6)], sublimiert bei 260°, ohne zu schmelzen. In heißem H_2O oder in Alkohol lösliche weiße Nadeln. — 2. β-Säure [7)]. Nadeln (aus HCl) vom Schmelzp. 189°. In H_2O löslich.

[1)] Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1147 [1902].

[2)] Rupe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 23 [1890]. — Meyer, Monatshefte f. Chemie **22**, 777 [1901].

[3)] Ruhemann u. Blackman, Journ. Chem. Soc. **57**, 373 [1890].

[4)] Hilditch, Journ. Chem. Soc. **95**, 1570 [1909].

[5)] Radulescu, Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucuresti **16**, 191 [1907].

[6)] Bode, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 95 [1864]. — Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 260 [1873]. — Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 251 [1865].

[7)] Ruhemann u. Elliott, Journ. Chem. Soc. **57**, 931 [1890].

C. Drei- und mehrwertige zweibasische Säuren (Oxydicarbonsäuren).

Von

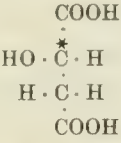
Albrecht Thiele-Berlin.

Gewöhnliche Äpfelsäure, l-Äpfelsäure, Oxybernsteinsäure.

Mol.-Gewicht 134,05.

Zusammensetzung: 35,81% C, 4,52% H, 59,67% O.

$C_4H_6O_5$.



Vorkommen: Die Äpfelsäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, sowohl an Basen gebunden wie auch als Salz. In Äpfeln, Kirschen, Heidelbeeren, Erdbeeren, Berberizen, Tomaten[1]), im Safte unreifer Vogelbeeren (neben Citronen- und Weinsäure)[2]), in Rheumarten, in unreifen Trauben[3]); in den Beeren von Hippophae rhamnoides (Sanddorn)[4]); als Ca-Salz in den Beeren von Rhus coriaria[5]), im Hauslauch (Sempervivum tectorum)[6]), im Euphorbium[7]), im Kraute von Chelidonium majus[8]), in den Tabaksblättern[9]); ferner in Hutpilzen, Pfifferling[10]) und Farnen[11]); in Fettpflanzen[12]); in der Medicago-Laccase aus Medicago sativa[13]); im Honig (Coniferen-, Blütenhonig)[14]); in Tamarinden[15]); in Fruchtsäften[16]) und in französischen Weinen[17]). Im Wollschweiß der Schafe[18]) (2—5% Trockenrückstand der Waschwässer).

---

[1]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 131 [1907].

[2]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **5**, 141 [1833].

[3]) Ordonneau, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 261 [1891].

[4]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3351 [1899].

[5]) Trommsdorff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **10**, 328 [1834].

[6]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **6**, 239 [1817]; **8**, 149 [1818]; **51**, 329 [1832].

[7]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. **68**, 44 [1808]. — Tschirch u. Paul, Archiv d. Pharmazie **243**, 249 [1905].

[8]) Haitinger, Monatshefte f. Chemie **2**, 485 [1881]. — Litzenmeyer, Diss. Erlangen 1878.

[9]) Vauquelin, Annales de Chim. et de Phys. **71**, 139 [1809]. — Goupil, Annales de Chim. et de Phys. [3] **17**, 503 [1846].

[10]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. **65**, 277 [1808]; **70**, 255 [1809]. — Fritsch, Archiv d. Pharmazie **227**, 193 [1889]. — Schmieder, Archiv d. Pharmazie **224**, 641 [1886].

[11]) Regnault, Annales de Chim. et de Phys. [2] **62**, 208 [1836]. — Belzung u. Poirault, Journ. de Botan. **1892**, 286.

[12]) André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1708 [1905].

[13]) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 1 [1909].

[14]) Hilger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 110 [1904]. — Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **15**, 598 [1908].

[15]) Adam, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins **43**, 797 [1905].

[16]) Kunz u. Adam, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins **44**, 243 [1906].

[17]) Mayer, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **15**, 15 [1909].

[18]) Buisine, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 188 [1888]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1426 [1888]; **107**, 789 [1888].

Bildung: Aus Bernsteinsäure durch Bac. aerogenes[1]); aus Weinsäure durch HJ[2]); beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit HNO_2[3]); aus d-Halogenbernsteinsäuren durch Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien oder aus l-Säuren durch H_2O, Ag_2O, HgO, Hg_2O[4]).

Darstellung: Aus dem Safte unreifer Vogelbeeren durch Darstellung des Calciumsalzes und Reinigung über das Bleisalz[5]). Aus den Stengeln der Rhabarberpflanze[6]). Aus den Beeren des Sauerdorns (Berberis vulgaris)[7]). Aus den Fruchtzapfen des Gerbersumachs (Rhus coriaria)[8]). Isolierung der (i-Säure) aus Muskelgeweben[9]).

Nachweis: Das Calciumsalz fällt nicht bei Gegenwart von NH_4Cl, sonst aus konz. Lösung des Natriummalats durch $CaCl_2$ beim Kochen oder Zusatz von Alkohol. Gegenwart von Äpfelsäure verhindert die Fällung der Schwermetalloxyde durch Alkali durch Bildung löslicher Doppelsalze[10]). Mit β-Naphtol in konz. H_2SO_4 entsteht grüngelbe Färbung, die beim Erhitzen in Gelb, auf H_2O-Zusatz in Orange übergeht[11]). Nachweis in Fruchtsäften[12]); neben Citronensäure[13]).

Bestimmung: Äpfelsäure reduziert in alkalischer oder neutraler Lösung beim Kochen Palladiumchlorid (1 g Säure = 0,294 g Pd)[14]). Bestimmung im Wein[14])[15]); die bisherigen Methoden genügen nach v. d. Heide und Steiner nicht[16]); im Cideressig[17]), in Fruchtsäften[18]), in Nahrungsmitteln[19]). Bestimmung neben Alkohol und Glycerin[20]). Bestimmung der Äpfelsäure neben Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure[21]); die bisherigen Methoden genügen nicht[22]) außer der von Jörgensen. Volumetrische Bestimmung der Äpfelsäure mit Eisenoxydlösung und Ammoniak, beruhend auf Doppelsalzbildung[23]).

Physiologische Eigenschaften: Bei Crassulaceen bildet sich die Säure nachts und wird in den Blättern aufgespeichert, um wieder durch das Sonnenlicht oxydiert zu werden, die entstandene CO_2 wird wieder zum Aufbau der Kohlehydrate benutzt, durch deren Oxydation die Säure wahrscheinlich entsteht; zur nächtlichen Anhäufung ist vorherige Belichtung notwendig, höhere Temperaturen beschleunigen die Bildung resp. Zerstörung der Säure[24]). Reduktion der Crassulaceen-Äpfelsäure durch Licht[25]). Äpfelsäuregärung in der Wein-

[1]) Emmerling u. Reiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1915 [1899].
[2]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 134 [1861].
[3]) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **68**, 348 [1848].
[4]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 135 [1896]; **30**, 3148 [1897]; **32**, 1833, 1853 [1899].
[5]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 259 [1841].
[6]) Castoro, Landw. Versuchsstationen **55**, 423 [1902].
[7]) Lenssen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 966 [1870]. — Graeger, Jahresber. d. Chemie **1872**, 796.
[8]) Reinsch, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 221.
[9]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **30**, 177 [1910].
[10]) Coray u. Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 342 [1876]. — Hofmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 27 [1877].
[11]) Pinerua, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 292 [1897].
[12]) Kunz, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins **43**, 749 [1905].
[13]) Broeksmit, Pharmaceutisch Weekblad **42**, 637 [1905].
[14]) Hilger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 49 [1901].
[15]) Kunz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 721 [1903].
[16]) v. d. Heide u. Steiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 307 [1909].
[17]) Leach u. Lythgoe, Amer. Chem. Journ. **26**, 375 [1904].
[18]) Mestrezat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 185 [1906]; Annales de Chim. analyt. appl. **12**, 173 [1907].
[19]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1232 [1907]. — Cowles, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1285 [1908]. — Pozzi-Escot, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **22**, 413 [1908].
[20]) Heiduschka u. Quincke, Archiv d. Pharmazie **245**, 458 [1907].
[21]) Hartsen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 373 [1876]. — Barfoed, Zeitschr. f. analyt. Chemie **7**, 403 [1868]. — Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 241 [1907]; **17**, 396 [1909].
[22]) v. Spindler, Chem.-Ztg. **27**, 1263 [1903].
[23]) Juette, Zeitschr. f. analyt. Chemie **7**, 489 [1868].
[24]) Mayer, Landw. Versuchsstationen **30**, 217 [1884]. — De Vries, Botan. Ztg. **1884**, 337; Botan. Jahresberichte **1884**, I, 65. — Kraus, Abhandl. d. Naturf.-Gesellschaft Halle **16**, 393 [1886]. — Aubert, Revue génér. de Botan. **2**, 369 [1890]; Bulletin de la Soc. botan. **37**, 135 [1890]. — Girard u. Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 585 [1898].
[25]) Mayer, Landw. Versuchsstationen **51**, 336 [1900].

bereitung[1]). Einfluß auf die Gärtätigkeit der Hefe[2]); sie wird durch Hefen assimiliert[3]), sie ist ein Glykogenbildner für die Hefezellen[4]); als Nährstoff für Schimmelpilze[5]) und Bakterien[6]); für Actinomyces odorifer[7]); auf 10 proz. Lösung der Säure wachsen noch auf Nährlösungen Aspergillus niger und Penicillium glaucum (Wehmer); wird von Mycodermenverschieden stark angegriffen[8]); Überführung in Milchsäure durch Schimmelpilze[9]); Bac. lactis aerogenes zerlegt in Buttersäure, Essigsäure, CO_2[10]); Bac. fluorescens liquef. führt in Fumarsäure über[11]); äpfelsaures Calcium gibt mit drei verschiedenen Spaltpilzen drei verschiedene Gärungsprodukte: Bernsteinsäure, Propionsäure, Buttersäure[12]); derjenige Pilz, welcher in Bernsteinsäure, Essigsäure und CO_2 überführt, setzt auch Glycerin in Gärung[13]).

Durch den tierischen Organismus wird Äpfelsäure verbrannt. Malamid findet sich nach Eingabe per os im Hundeharn wieder[14]). Äpfelsäure ist kein Harnsäurebildner (Huhn per os)[15]). Steigerung der Sauerstoffaufnahme der Tiergewebe durch Äpfelsäure[16]). Isolierte Tiergewebe oxydieren die Säure zu $CO_2 + H_2O$ wie der lebende Organismus[17]). — Die Säure als Reizmittel für die Spermatozoiden von Equisetum arvense und palustre[18]). Widerstandsfähigkeit der roten Epidermiszellen von Sempervivum tectorum gegen Äpfelsäure[19]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konfiguration[20]). Zerfließliche Nadeln vom Schmelzp. 100°. Spez. Gewicht 1,595; von H_2O-Lösungen bei 20° [21]). $[\alpha]_D = -5{,}17$ (für Aceton c = 13,3), $[\alpha]_D^{\infty} = -2{,}78°$ (für Holzgeist c = 30); Gegenwart von Uranylsalz erhöht die optische Drehung stark[22]); Drehungsvermögen unter verschiedenen Verhältnissen[23]). Durch Kochen mit überschüssigem, alkoholischem KOH wird die Säure racemisiert[24]). Neutralisationswärme[25]). Absorptionsspektrum[26]). Elektrisches Leitungsvermögen[27]). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung[28]). Beim Erhitzen auf 100° geht die Säure in Anhydro-l-äpfelsäure $C_8H_{10}O_9$ über, bei 120—130° in Fumarsäure, bei 175—180° in Maleinsäure, bei 200° in Maleinsäureanhydrid; bei 180° im Vakuum bildet sich neben Maleinsäure Malid $C_{10}H_8O_8$[29]). Elektrolyse führt zu Aldehyd, CO_2 und CO. Kaliumbichromat oxydiert zu Malonsäure, HNO_3 zu Oxalsäure, $KMnO_4$ in der Wärme zu Aldehyd, bei vorsichtiger Oxy-

---

[1]) Rosenstiehl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 150 [1908]. — Mestrezat, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 13 [1908].

[2]) Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **10**, 51 [1896].

[3]) Laurent, Annales de la Soc. belg. de Microscopie **14**, 29 [1890]. — Artari, Abhandl. d. Naturf.-Gesellschaft Halle **21**, 113 [1897]. — v. Schuckow, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 601 [1896]. — Meißner, Landw. Jahrbücher **30**, 497 [1901].

[4]) Laurent, Annales de l'Inst. Pasteur **2**, 113 [1888].

[5]) Went, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **7**, 544 [1901]. — Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2889 [1897]. — Wehmer, Botan. Zeitschr. **49**, 233 [1891].

[6]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **6**, 193 [1900]. — Maaßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 390 [1895].

[7]) Salzmann, Diss. Königsberg 1902.

[8]) Meißner, Bericht d. Königl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 72. — Will u. Leberle, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **28**, 1 [1910].

[9]) Meißner, Bericht d. Königl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 69.

[10]) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1915 [1899].

[11]) Emmerling u. Reiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 700 [1902].

[12]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1348 [1876]; **10**, 276 [1877]; **11**, 1890 [1878].

[13]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 474 [1879].

[14]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 1 [1877].

[15]) Wiener, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902].

[16]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **30**, 172 [1910].

[17]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **31**, 478 [1911].

[18]) Sidforss, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 314 [1905].

[19]) Stracke, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1034.

[20]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1378 [1896].

[21]) Schneider, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **207**, 262 [1881].

[22]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2889 [1897].

[23]) Nasini u. Gennari, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 422 [1895].

[24]) Mc Kenzie u. Thompson, Journ. Chem. Soc. **87**, 1004 [1905].

[25]) Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 208 [1894].

[26]) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].

[27]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 370 [1889].

[28]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 688 [1898].

[29]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2716 [1899].

dation zu Oxalessigsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ [1]). JH reduziert zu Bernsteinsäure; durch HBr entsteht Brombernsteinsäure; Natrium in alkoholischer Lösung erzeugt Hydroäpfelsäure. Durch Erhitzen mit HCl, HBr oder durch Kochen mit NaOH entsteht Fumarsäure [2]). Einwirkung von H_2SO_4 [3]). PCl_5 bildet Fumarsäurechlorid. Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz [4]). Bildet Kondensationsprodukte mit Formaldehyd [5]), mit Phenolen bei Gegenwart von H_2SO_4 [6]), mit Benzaldehyd [7]). Beim Erhitzen mit Glycerin entsteht Acrolein und CO_2 [8]). Bildung von Äpfelsäurenitrat durch Nitrierung der Säure [9]). Titration mit Helianthin [10]).

Salze: [11]) Die Malate gehen beim Erhitzen auf 200—250° in Salze der Fumarsäure über. Die sauren Salze krystallisieren leichter und sind meist schwerer löslich als die neutralen. $CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2NH_4)$. — $CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2Li) + H_2O$, $+ 6\,H_2O$; $CH(OH) \cdot CH_2(CO_2Li)_2 + H_2O$. — $CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2Na) + H_2O$, $+ 2\,H_2O$; $CH(OH)CH_2 \cdot (CO_2Na)_2 - 1/_2\,H_2O$. — $CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2K) + 3^1/_2\,H_2O$; $CH(OH)CH_2(CO_2K)_2 + H_2O$. — $CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2Rb) + 3^1/_2\,H_2O$. — $[CH(OH)CH_2 \cdot (CO_2H)(CO_2)]_2Mg + 2\,H_2O$; $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Mg + 3\,H_2O$, $- 5\,H_2O$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)]_2Ca + 3\,H_2O$, $- 6\,H_2O$, zersetzt sich bei 60°; $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Ca$, $+ H_2O$, $+ 3\,H_2O$; Bestimmung des Calciumsalzes im rohen Weinstein [12]). — $[CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)]_2Sr + 6\,H_2O$; $CH(OH)CH_2 \cdot (CO_2)_2Sr + 1^1/_2\,H_2O$, $- 4\,H_2O$. — $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Ba + H_2O$, leicht löslich; fällt aus heißer Lösung wasserfrei aus. — $[CH(OH)CH_2(CO_2H) \cdot (CO_2)]_2Zn + 2\,H_2O$, löslich in H_2O; $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Zn + 3\,H_2O$; $[CH(O \cdot)CH_2(CO_2)_2]_2Zn_3 + 5\,H_2O$. — $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Pb - 3\,H_2O$; $CH(OH)CH_2(CO_2Pb)_2$. — $CH(OH)CH_2(CO_2H)_2 \cdot 2\,TiO_2$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2)_2]_3Th_2(OH)_2$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2)_2]_3Ce_2 + CH(OH)CH_2(CO_2H)_2 + 6\,H_2O$. — $CH(O \cdot)CH_2(CO_2)_2 \cdot Bi + H_2O$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2)(CO_2NH_4)]_4\,2\,Sb_2O + [CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)]_4Sb_2O + 20\,H_2O$, löslich in H_2O; $[CH(OH)CH_2(CO_2)(CO_2K)]_4\,2\,Sb_2O + [CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)]_4 Sb_2O + 7\,H_2O$; $[CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)]_6K_4(SbO)_3 + 3\,H_2O$, löslich in H_2O. — $[CH(OH)CH_2(CO_2NH_4)(CO_2)]_2MoO_2$; $[CH(OH)CH_2(CO_2Na)(CO_2)]_2MoO_2 + 3\,H_2O$; $CH(O \cdot)CH_2(CO_2)_2Na \cdot MoO_2 + 1^1/_2\,H_2O$; $[CH(OH)CH_2(CO_2K)_2]_2MoO_2 + 2\,H_2O$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2)(CO_2NH_4)]_2 WO_2 + 1^1/_2\,H_2O$, löslich in H_2O; $[CH(OH)CH_2(CO_2)(CO_2Na)]_2WO_2$, löslich in H_2O; $[CH(OH)CH_2(CO_2)(CO_2K)]_2WO_2$, Nadeln aus Alkohol, löslich in H_2O. — $[CH(OH)CH_2(CO_2)(CO_2H)]_2Mn - 2\,H_2O$; $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Mn - 3\,H_2O$, $+ 4\,H_2O$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2)_2]_3Fe_2 - 2\,Fe(OH)_3 - H_2O$; $[CH(OH)CH_2(CO_2)_2]_3Fe_2$; $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Fe$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)]_2Co - 2\,H_2O$; $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Co - 3\,H_2O$. — $[CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)_2]_2Ni - H_2O$. $[CH(OH)CH_2(CO_2H)(CO_2)]_2Cu + H_2O$, $+ 2\,H_2O$; $CH(OH)CH_2(CO_2)_2Cu + H_2O$, löslich in H_2O. — $CH(OH)CH_2(CO_2Ag)_2$, löslich in heißem H_2O unter Schwärzung.

Dimethylester $CH(OH)CH_2(CO_2CH_3)_2$. Durch Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung der Säure bei —18° [10]). Siedep. 129° bei 11 mm; 122° bei 12 mm. Linksdrehend. Bildet ein in Alkohol lösliches Calciumsalz.

Diäthylester $CH(OH)CH_2(CO_2C_2H_5)_2$ [13]). Siedep. 129—132° bei 11 mm; 129° bei 12 mm. Linksdrehend.

Triäthylester $CH(O \cdot C_2H_5)CH_2(CO_2C_2H_5)_2$ [14]). Siedep. 118—120° bei 15 mm.

[1]) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 32 [1900].

[2]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1856**, 463. — Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 21 [1864]. — Fichtner u. Dreyfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1453 [1900].

[3]) Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1744 [1877]. — Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 351 [1876].

[4]) Purdie u. Lander, Journ. Chem. Soc. **73**, 287 [1898]. — Purdie u. Neave, Journ. Chem. Soc. **97**, 1517 [1910].

[5]) De Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 310 [1902].

[6]) Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 929, 1649 [1884].

[7]) Mayrhofer u. Nemeth, Monatshefte f. Chemie **24**, 80 [1903].

[8]) De Coninck u. Raynaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1351 [1902].

[9]) Duval, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 678 [1903].

[10]) Astruc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 253 [1900].

[11]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **5**, 141 [1833]; **26**, 135 [1838]. — Hagen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 257 [1841]. — Traube, Zeitschr. f. Krystallographie **31**, 160 [1899]. — Smith, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 193 [1898]. — Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 177 [1863]. — Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **35**, 424 [1903]. — Henderson, Orr u. Whitehead, Journ. Chem. Soc. **75**, 548 [1899].

[12]) Ordonneau, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 9 [1900].

[13]) Frankland u. Wharton, Journ. Chem. Soc. **75**, 338 [1899].

[14]) Andreoni, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1394 [1880].

Dipropylester $CH(OH)CH_2(CO_2C_3H_7)_2$ [1]. Siedep. 150° bei 12 mm.

Anhydro-l-äpfelsäure, Malomalsäure

$$HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \qquad HO_2C \cdot CH_2CH \cdot (OH)CO \cdot O$$
$$\Big| \qquad \text{oder} \qquad \Big|$$
$$HO_2C \cdot H_2C \cdot CH \cdot CO_2H \qquad HO_2C \cdot H_2C \cdot CH \cdot CO_2H$$

Durch Erhitzen der Säure bei Luftzutritt auf 100° oder bei 25 mm auf 160° [2]. Zähflüssige, weiße Masse. $[\alpha]_D = -21{,}4°$ (für Aceton c = 5,6); −16,3° (für H_2O c = 4). Wird durch Kochen mit H_2O verseift.

Anhydro-l-äpfelsäure, Malid $\begin{matrix} O \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ \Big| \qquad\qquad \Big| \\ HO_2C \cdot C \cdot H \cdot CH_2CO \cdot O \end{matrix}$ (?). Durch Erhitzen der Säure auf 210° oder im Vakuum auf 180° 3 Stunden [3]. Porzellanartige Masse; löslich in Aceton. $[\alpha]_D = -24{,}6°$ (für Aceton c = 6); −17,5° (für H_2O c = 5).

Acetyläpfelsäure $CH(OCH_3CO)CH_2(CO_2H)_2$. Aus seinem Anhydrid durch H_2O [4]. Schmelzp. 132°. Wird durch H_2O verseift. Ester [1].

Acetyläpfelsäureanhydrid $\begin{matrix} (CH_3CO \cdot O)CH \cdot CO \\ \Big| \qquad\qquad \diagdown \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} O$. Aus der Äpfelsäure durch Acetylchlorid [5]. Schmelzp. 53—54°. Siedep. 160—162° bei 14 mm. Zerfließt an feuchter Luft zu Acetylessigsäure.

Malaminsäure $HO_2C \cdot CH(OH)CH_2(CONH_2)$ [6]. Aus d-Chlorbernsteinsäure. Prismen (aus abs. Alkohol) vom Schmelzp. 146°; 148,5—149° (l-β-Säure); $[\alpha]_D$ = −9,33 (für H_2O c = 3). Löslich in H_2O, Alkohol, Äther.

Malamid $CH(OH)CH_2(CONH_2)_2$ [6] [7]. Prismen (aus H_2O). Schmelzp. 156 bis 157°. $[\alpha]_D = -37{,}9°$ (für H_2O c = 5).

Chloräpfelsäure $CH(OH)CHCl(CO_2H)_2$. Aus Fumarsäure durch Chlorwasser beim Stehen [8]. Krystalle vom Schmelzp. 143°. Ester [9].

Bromäpfelsäure $CH(OH)CHBr(CO_2H)_2$. Aus Fumarsäure und Brom im Sonnenlicht [8]. Schmelzp. 132°, 134°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. — Ester [9].

Thioäpfelsäure $CH(SH)CH_2(CO_2H)_2$ [10]. Schmelzp. 148°, 150°.

d-Äpfelsäure.

$C_4H_6O_5$.

$$\begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ H \cdot \overset{*}{C} \cdot OH \\ H \cdot C \cdot H \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}$$

Bildung: Durch Spaltung der i-Äpfelsäure mittels Cinchonin [11]; aus d-Asparagin durch HNO_2 [12]; aus d-Aminobernsteinsäure durch heißes Baryt [13]; aus d-Weinsäure durch HJ [14]; aus Chlorbernsteinsäuren [15].

[1] Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1952 [1885].
[2] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2707, 2710 [1899].
[3] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2713 [1899].
[4] Anschütz u. Bennert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 165 [1889].
[5] Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2791 [1881]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 166 [1889].
[6] Curtius u. Koch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 480 [1888]. — Lutz, Diss. Rostock 1899; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1013.
[7] Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1853**, 411.
[8] Lossen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **348**, 261 [1906]. — Johnsen, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1587.
[9] Walden, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 523 [1898]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1291 [1895].
[10] Biilmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **339**, 351 [1905].
[11] Bremer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 351 [1880].
[12] Piutti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1693 [1886].
[13] Walden u. Lutz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2797 [1897].
[14] Bremer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1594 [1875].
[15] Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3149 [1897]; **32**, 1833, 1855 [1899].

Darstellung: Aus d-Chlorbernsteinsäure durch heiße Silbernitratlösung[1]).

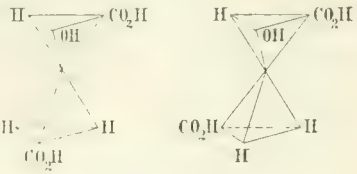
Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D = +5{,}2°$ (für Aceton c = 16); = +2,92 (für CH_3OH c = 30). PCl_5 führt in l-Chlorbernsteinsäure über. Malaminsäure und Amid[2]).

Crassulaceen-Äpfelsäure.

Mol.-Gewicht 134,05.

Zusammensetzung: 35,81% C, 4,52% H, 59,67% O.

$C_4H_6O_5$.



Crassulaceen-Äpfelsäure l-Äpfelsäure

Vorkommen: In Crassulaceen-Arten[3]).

Darstellung: Durch Auskochen von Crassulaceen (Echeveria secunda glauca oder Sedum purpurascens) mit H_2O und Reinigung über das Blei- und Calciumsalz[3]).

Physiologische Eigenschaften: Vgl. l-Äpfelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloser Sirup, der bei 100° in das Anhydrid (Malid) $C_8H_8O_8$ übergeht. Durch trockne Destillation entstehen das Anhydrid, CO_2, CO, Aldehyd und wenig Fumarsäure und Maleinsäure. Die Rechtsdrehung der Säure (in H_2O) geht nach Eindampfen in Linksdrehung (in H_2O) über; die Salze drehen gleichfalls links. Durch Reduktion mittels HJ entsteht Bernsteinsäure.

$[CH_2CH(OH)(CO_2H)(CO_2)]_2Ca + 6\,H_2O$, in kaltem H_2O löslicher als in heißem. — $CH_2CH(OH)(CO_2)_2Ba$, Nadeln. — $CH_2CH(OH)(CO_2)_2Pb + 3\,H_2O$, Blätter oder Nadeln. — $CH_2CH(OH)(CO_2Ag)_2$, amorph.

Dimethylester $CH_2CH(OH)(CO_2CH_3)_2$. Aus der Säure in CH_3OH durch Einleiten von HCl. Öl vom Siedep. 162° bei 25 mm.

Anhydrosäure $HO_2C \cdot CH(OH)CH_2COOHC \cdot COOH \cdot CH_2COOH$ (?)[4]). Bildet ein Silbersalz.

Anhydrid (Malid) $\begin{matrix} O \cdot OCCH_2CHCO_2H \\ | \\ HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix}$. Durch Erhitzen der Säure auf 110° oder Vakuumdestillation[2]). Krystalle.

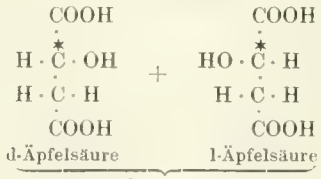
Amid $CH_2CH(OH)(CONH_2)_2$. Aus dem Dimethylester durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Ammoniak auf 100°. Krystalle vom Schmelzp. 174—178°. Löslich in H_2O, schwer in Alkohol.

Inaktive Äpfelsäure (i-Säure).

Mol.-Gewicht 134,05.

Zusammensetzung: 35,81% C, 4,52% H, 59,67% O.

$C_4H_6O_5$.



d-Äpfelsäure l-Äpfelsäure

i-Äpfelsäure

[1]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 136 [1896].

[2]) Lutz, Chem. Centralbl. **1900**, II, 1013.

[3]) Aberson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1432 [1898]. — Kraus, Abhandl. d. Naturf.-Gesellschaft Halle **16**, 393 [1886].

[4]) Aberson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1444 [1898].

Vorkommen: In den Blättern der gemeinen Esche (Fraxinus excelsior)[1]) als Calciumsalz[2]). In den Waschwässern der rohen Schafwolle[3]).

Bildung: Aus Bernsteinsäure durch Oxydation mittels Tiergewebe[4]); aus Brombernsteinsäure und Silberoxyd[5]) oder aus brombernsteinsaurem Kalium im Rohr mit H_2O bei 100°[6]); aus i-Asparaginsäure durch HNO_2[7]); beim Erhitzen von Fumarsäure[8]) oder Maleinsäure[9]) mit NaOH auf 100° oder mit H_2O auf 150—200°; durch Reduktion der Traubensäure mittels HJ[10]); weitere Bildungsweisen vgl. Literatur[11]).

Darstellung: Isolierung aus Muskelgeweben[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzp. 130—131°. Spez. Gewicht 1,601 bei 20°. Affinitätskonstante $K = 0{,}040$. Elektrisches Leitungsvermögen[12]). Optisch inaktiv. Spaltung der i-Säure in d- und l-Säure über das Cinchoninsalz[13]). Zerfällt durch Erhitzen auf 200° in Fumarsäure, Maleinsäure, H_2O[14]).

Salze: Diese gleichen in Zusammensetzung und Verhalten denen der l-Säure. — $CH_2CH(OH)(CO_2H)(CO_2NH_4) + H_2O$, durch Vermischen gleicher Teile der sauren Ammoniumsalze der d- und l-Säure[15]); geht bei 74° in ein Gemisch der Salze der d- und l-Säure über[16]). — $CH_2CH(OH) \cdot (CO_2Na)_2$. — $CH_2CH(OH)(CO_2)_2Ca + H_2O$. — $CH_2CH(OH)(CO_2)_2Ca + CH_2CH(OH) \cdot (CO_2H)_2 + H_2O$. — $CH_2CH(OH)(CO_2)_2Pb + 1\frac{1}{2} H_2O$. — $CH_2CH(OH)(CO_2Ag)_2$, kaum löslich in heißem H_2O.

Diäthylester $CH_2CH(OH)(CO_2C_2H_5)_2$. Aus Oxalessigester durch Reduktion mittels Natriumamalgam in ätherischer Lösung[17]). Siedep. 253—256°.

i-β-Malaminsäure $CH_2CH(OH)(CO_2H)(CONH_2)$. Aus i-Brombernsteinsäure[18]). Schmelzpunkt 148°.

Amid $CH_2CH(OH)(CONH_2)_2$[18]). Schmelzp. 163—164°.

Methylätheräpfelsäure, Methoxylbernsteinsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2H$. 1. i-Säure[19]). Schmelzp. 108°. — 2. d-Säure[19]) [20]). Prismen vom Schmelzp. 88—90°. $[\alpha]_D = +32{,}79°$ (für H_2O c = 16,7), — $+64{,}45°$ (für Essigäther c = 20). — 3. l-Säure[19]). Schmelzp. 89°. $[\alpha]_D = -32{,}94°$. Ester (Purdie, Williamson).

Äthylätheräpfelsäure, Äthoxylbernsteinsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)CO_2H$. 1. i-Säure[21]). Schmelzp. 86°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. — 2. d-Säure[18]). Prismen vom Schmelzp.

---

[1]) Gintl, Jahresber. d. Chemie **1868**, 800.
[2]) Garot, Jahresber. d. Chemie **1853**, 409.
[3]) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1426 [1888].
[4]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **30**, 172, 177 [1910].
[5]) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 126 [1861]; **130** 24 [1864].
[6]) Tanatar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **273**, 37 [1893].
[7]) Pasteur, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 330 [1852].
[8]) Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **30**, 147 [1878]. — Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2648 [1881]. — Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1950 [1885]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **12**, 113 [1891]. — Loydl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 80 [1878]. — Bremer, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 181 [1885].
[9]) van't Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2713 [1885].
[10]) Bremer, Bulletin de la Soc. chim. **25**, 6 [1876].
[11]) Werigo u. Tanatar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 368 [1874]. — Tanatar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 160 [1880]. — Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3417 [1891]; **25**, 2448 [1892]. — Garzarolli, Monatshefte f. Chemie **12**, 563 [1891]. — Döbner u. Segelitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2733 [1905]. — Sabanejew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 275 [1883].
[12]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 371 [1889].
[13]) Bremer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 352 [1880].
[14]) van't Hoff, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 419 [1885].
[15]) van't Hoff, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 130 [1885].
[16]) van't Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 528 [1898] — Kenrick, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1749 [1897].
[17]) Wislicenus u. Kaufmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1325 [1895].
[18]) Lutz, Chem. Centralbl. **1900**, II, 1013.
[19]) Purdie, Journ. Chem. Soc. **47**, 863—867 [1885]; **59**, 469 [1891]. — Purdie u. Marshall, Journ. Chem. Soc. **63**, 218 [1893].
[20]) Purdie u. Bolam, Journ. Chem. Soc. **67**, 946 [1895]. — Purdie u. Williamson, Journ. Chem. Soc. **67**, 959 [1895].
[21]) Purdie u. Walker, Journ. Chem. Soc. **63**, 229 [1893]. — Purdie, Journ. Chem. Soc. **39**, 348 [1881]; **47**, 865 [1885].

76—80°. $[\alpha]_D = +33°$. Ester (Purdie, Williamson). — 3. l-Säure[1]). $[\alpha]_D^{17°} = -31{,}14°$ (für H_2O c = 8,0588). Ester[2]).

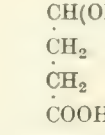
Isoäpfelsäure $CH_3C(OH)(CO_2H)_2$. Aus Bromisobernsteinsäure durch Erwärmen mit Baryt[3]) oder Silberoxyd[4]); aus α-Cyanmilchsäure[5]); aus Diacetylcyanid[6]). Krystalle vom Zersetzungsp. um 140°. Inaktiv. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. Beim Erhitzen auf 160° zerfällt die Säure in i-Milchsäure und CO_2.

α-Oxyglutarsäure.

Mol.-Gewicht 148,08.

Zusammensetzung: 40,52% C, 5,46% H, 54,02% O.

$C_5H_8O_5$.



Vorkommen: In der Zuckerrübenmelasse[7]).

Bildung: Aus Casein durch Oxydation mittels Salpetersäure[8]); aus Glutaminsäure $CO_2H \cdot CH \cdot NH_2(CH_2)_2CO_2H$[9]) durch salpetrige Säure; aus Glutarsäure und Brom im Einschlußrohr bei 115—120° 5—6 Stunden und Behandeln des Reaktionsproduktes mit $ZnCO_3$[10]).

Darstellung: Aus Glutaminsäure in verdünnter Salzsäure durch Kaliumnitrit[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zerfließliche Krystalle vom Schmelzp. 72°; die Säure krystallisiert schwierig. In Wasser oder Alkohol leicht löslich. Bei 100° geht sie in das Anhydrid über.

Salze: $C_5H_6O_5Mg + 4\,H_2O$. — $C_5H_6O_5Ca + 1/2\,H_2O$. — $(C_5H_7O_5)_2Zn$, $(+ 2\,H_2O)$; in H_2O löslich, verliert bei 115° $2\,H_2O$ und geht beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung in $C_5H_6O_5Zn$ über. — $C_5H_6O_5Zn + 3\,H_2O$, schwer löslich in H_2O. — $C_5H_6O_5Pb + 1/2\,H_2O$. — $C_5H_6O_5Ag_2$, Nadeln aus H_2O.

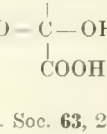
Anhydrid $C_5H_6O_4$. Zerfließliche Nadeln vom Schmelzp. 49—50° (Wolff). Löslich in H_2O, Alkohol, schwer in Äther. Jodwasserstoff reduziert zu Glutarsäure; Kochen mit H_2O führt wieder in Oxyglutarsäure über. — $(C_5H_5O_4)_2Ba$, löslich in H_2O.

Mesoxalsäure, Dioxymalonsäure.

Mol.-Gewicht 136,04.

Zusammensetzung: 26,46% C, 2,97% H, 70,57% O.

$C_3H_4O_6$.



---

[1]) Purdie u. Walker, Journ. Chem. Soc. **63**, 229 [1893]. — Purdie, Journ. Chem. Soc. **39**, 348 [1881]; **47**, 865 [1885].

[2]) Purdie u. Pitkeathly, Journ. Chem. Soc. **75**, 175 [1899].

[3]) Pusch, Archiv d. Pharmazie **232**, 199 [1894].

[4]) Schmöger, Journ. f. prakt. Chemie [2] **14**, 81 [1876]; **19**, 168 [1879]; **24**, 38 [1881].

[5]) Pommerehne, Archiv d. Pharmazie **237**, 116 [1899].

[6]) Brunner, Monatshefte f. Chemie **13**, 835 [1892].

[7]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1156 [1882].

[8]) Habermann u. Ehrenfeld, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 231 [1902].

[9]) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chemie **103**, 239 [1868].

[10]) Paolini, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 402 [1902].

[11]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **260**, 128 [1890]. — Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 348 [1876].

Vorkommen: In der Medicago-Laccase aus Medicago sativa[1]).

Bildung: Beim Kochen von Alloxan $CO\langle\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle CO$ oder Alloxansäure mit Baryt[2]); aus Dibrommalonsäure durch Barytwasser in der Hitze[3]); aus Amidomalonsäure durch Jod[4]); aus Glycerin durch Erwärmen mit Wismutnitrat[5]); aus Dihydroxymaleinsäure $HOOC\cdot C(OH)\cdot C(OH)\cdot COOH$ durch Oxydation mittels Quecksilberoxyd in der Kälte[6]); aus Dibrombrenztraubensäure $CHBr_2CO\cdot COOH$[7]); aus Kaffursäure $C_6H_9O_4N_3$ durch konz. Bleiessiglösung[8]).

Darstellung: Aus alloxansaurem Barium durch kurzes Kochen mit Wasser[9]). Aus Dibrommalonsäure durch Kochen mit Barytwasser, Silberoxyd oder Natronlauge[10]).

Physiologische Eigenschaften: Mesoxalsäure bedingt nach Eingabe per os (bei Hühnern) Vermehrung der Harnsäure um 100%; wahrscheinlich wird sie zuerst zu Tartronsäure reduziert, welche dann über Dialursäure in Harnsäure übergeht[11]):

$$(HO)_2C\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}\rightarrow\underset{\text{Tartronsäure}}{(HO)H\cdot C\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}}\rightarrow\underset{\text{Dialursäure}}{(HO)H\cdot C\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot HN\\CO\cdot HN\end{smallmatrix}\rangle CO}\rightarrow\underset{\text{Harnsäure}}{CO\langle\begin{smallmatrix}NH\cdot C\\NH\cdot C\cdot HN\end{smallmatrix}\rangle CO}$$

Vergärung der Mesoxalsäure durch das Bacterium der Harnsäure[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zerfließliche Nadeln vom Schmelzp. 115 : 119—120° (unter Zersetzung). Molekulare Verbrennungswärme 128,3 Cal. Löslich in Alkohol und Äther. In H_2O-Lösung zerfällt sie beim Eindampfen in CO und Oxalsäure oder bei längerem Kochen der konz. H_2O-Lösung entsteht CO_2 und Glyoxalsäure quantitativ. Mesoxalsäure reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Natriumamalgam reduziert zu Tartronsäure. Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100° entsteht Allantoin $CO\langle\begin{smallmatrix}NH—CH—NH\\|\\NH—CO\quad NH_2\end{smallmatrix}\rangle CO$.

H_2S erzeugt in einer mit Silberoxyd versetzten Mesoxalsäurelösung CO_2, Thioglykolsäure und Thiodiglykolsäure. Mit Hydroxylamin entsteht Nitrosomalonsäure. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Salze: $(OH)_2 : C\cdot(CO_2NH_4)_2$, Nadeln. — $(OH)_2 : C : (CO_2Na)_2$, Blättchen. — $(OH)_2C\cdot(COOH)\cdot(COOK) + H_2O$, zerfließliche Nadeln. — $(OH)_2C(CO_2)_2Ca + 3\,H_2O$, Zersetzungspunkt 210°. — $(OH)_2C(CO_2)_2\cdot Ba + {}^1/_2\,H_2O$, Zersetzungsp. 120°. — $PbO_2\cdot C\cdot(CO_2)_2Pb + H_2O$. — $(OH)_2C(CO_2SbO)(CO_2K) + H_2O$, Prismen. — $(OH)\cdot C\cdot O\cdot(CO_2)_2Bi$, Tafeln. — $(OH)_2C(CO_2Ag)_2$, amorpher Niederschlag, der in Nadeln übergeht; zerfällt beim Kochen mit H_2O in CO_2, Oxalsäure und Silber.

Dimethylester $(OH)_2 : C : (CO_2CH_3)_2$. Aus Malonsäuremethylester durch Salpetrigsäureanhydrid[13]). Schmelzp. 79°; 81°[14]). Löslich in H_2O oder Alkohol.

Diäthylester $(OH)_2C : (CO_2C_2H_5)_2$. Aus dem Silbersalz und Äthyljodid[15]); aus dem Malonsäureester durch Stickoxyd bei einer Temperatur von —15°[16]). Schmelzp. 57°. Siedep. 140—145° bei 50 mm[17]); zerfällt bei der Destillation im Vakuum[18]).

Diamid $(OH)_2C : (CONH_2)_2$. Aus dem Diäthylester durch wässeriges Ammoniak[15]). Gelbliche, zerfließliche Tafeln.

Phenylhydrazon $C_9H_8O_4N_2$. Nadeln vom Schmelzp. 165—175° (unter Zersetzung)[19]). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht.

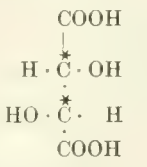
[1]) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 1 [1909].
[2]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **26**, 298 [1838].
[3]) Petriew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 72 [1878].
[4]) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 298 [1864].
[5]) Causse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 694 [1894].
[6]) Fenton, Journ. chem. Soc. **87**, 804 [1905].
[7]) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 265 [1867].
[8]) E. Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 283 [1882].
[9]) Deichsel, Jahresber. d. Chemie **1864**, 640.
[10]) Conrad u. Reinbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1819 [1902].
[11]) Wiener, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 42 [1902].
[12]) Ulpiani u. Cingolani, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 377 [1905].
[13]) Curtiss u. Tarnowski, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1264 [1908].
[14]) Bouveault u. Wahl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 196 [1903].
[15]) Petriew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 75 [1878].
[16]) Curtiss, Amer. Chem. Journ. **33**, 603 [1905].
[17]) Conrad u. Brückner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3000 [1891].
[18]) Anschütz u. Parlato, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3615 [1892].
[19]) Behrend u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **365**, 29 [1909].

Gewöhnliche Weinsäure, d-Weinsäure.

Mol.-Gewicht 150,06.

Zusammensetzung: 31,99% C, 4,04% H, 63,97% O.

$C_4H_6O_6$.



Vorkommen: Die Weinsäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, sie ist meist an Kalium oder Calcium gebunden; sie findet sich in Trauben, Vogelbeeren, Tamarinden[1]), Tomaten[2]), Ananas, Gurken, Kartoffeln, schwarzem Pfeffer; in Leguminosenfrüchten[3]); in Weintraubenblättern[4]); in Pilzen[5]), Flechten[6]), Farnen, im Rübensaft.

Bildung: Bei der Vergärung von Obst- und Traubensäften durch Apiculatushefen[7]); durch Oxydation von Kohlehydraten, so durch Oxydation von Milchzucker[8]), Rohrzucker, Zuckersäure, Sorbin, arabischem Gummi[9]), Glykose und Stärke[10]) mittels HNO_3; bei längerem Erwärmen (24 Stunden) von Methyltetrose mit HNO_3[11]); durch Oxydation von Bernsteinsäure, l-Äpfelsäure mittels H_2O_2, oder aus glycerinsaurem Kalium durch CO_2 unter Druck[12]); aus Oxaläther in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam[13]).

Darstellung[14]): Aus Weinstein, welcher sich bei der Gärung des Mostes aus dem Alkohol abscheidet; der aus H_2O umkrystallisierte Weinstein wird durch Kochen mit Kreide in das neutrale weinsaure Kalium übergeführt: $2\,C_4H_5KO_6 + CaCO_3 = C_4H_4CaO_6 + C_4H_4K_2O_6 + CO_2 + H_2O$; aus der wässerigen Lösung wird die Weinsäure dann als Calciumsalz durch $CaCl_2$ ausgefällt und dieses durch H_2SO_4 zerlegt und die Weinsäure mittels Tierkohle gereinigt. — Weinsäuredarstellung aus den Mutterlaugen der Weinsteinfabrikation[15]); aus den Rückständen der Weinbereitung[16]); aus dem Säuregemisch der Rosinenvinasse[17]).

Nachweis: Man gibt zu einer weinsauren Lösung ein Eisenoxydsalz, darauf einige Tropfen H_2O_2 und überschüssiges Alkali: Violettfärbung (Schwermetalle müssen abwesend sein, ebenso oxydierende Substanzen)[18]). Durch Erwärmen von Weinsäure mit Resorcin + konz. H_2SO_4 auf 125° entsteht gleichfalls violette Färbung (Nitrate oder Nitrite müssen abwesend sein)[19]). Mit β-Naphtol in H_2SO_4 entsteht eine blaue Färbung[20]). Nachweis durch Kochen mit Kobalti-

---

[1]) Adam, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins **43**, 797 [1905.]

[2]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 131 [1907].

[3]) Heckel u. Schlagdenhauffen, Journ. de Pharm. et de Chim. **19**, 11 [1889]. — Müller, Archiv d. Pharmazie **221**, 42 [1883].

[4]) Piti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1313 [1873].

[5]) Fritsch, Archiv d. Pharmazie **227**, 193 [1889].

[6]) Zopf, Die Pilze. Breslau 1890.

[7]) Müller-Thurgau, Jahresber. d. Schweiz. Versuchsanstalt in Wädenswiel **1896/97**, 50.

[8]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 1 [1860].

[9]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 242 [1862/63]. — Hornemann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 381.

[10]) Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 175 [1880].

[11]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1378 [1896].

[12]) Zinno, Moniteur scient. [4] **16**, II, 493 [1902].

[13]) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 124 [1873].

[14]) Hölbling, Jahresber. d. Chemie **1896**. — Fischer, Handbuch der chemischen Technologie. Leipzig 1902. **2**, 17. Dammer, Chem. Technologie d. Neuzeit. Stuttgart 1910. Bd. I, S. 666.

[15]) Carles, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 583 [1910].

[16]) Janson, Chem. Industrie **32**, 719 [1909].

[17]) Béis, Bulletin de l'Assoc. des Chim. de sucre et dist. **27**, 1202 [1910].

[18]) Fenton, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 123 [1881].

[19]) Mohler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 728 [1890]. — Denigès, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 588 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 323 [1909]. — Wolff, Chem. Centralbl. **1899**, II, 569.

[20]) Pinerua, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 291 [1897].

hexaminchlorid $CoCl_3$ 6 NH_3 [1]); durch Reduktion von Mennige[2]); durch Pyrogallol[3]); durch Eisenchlorid[4]), durch Kaliumbichromat[5]). Nachweis bei Gegenwart von Borsäure mittels KFl[6]), bei Gegenwart von Oxalsäure[7]), von Citronensäure[8])[9]). Die Weinsäure gibt mit essigsaurem Kalium einen schwerlöslichen Niederschlag von Weinstein. $CaCl_2$ fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weinsaures Calcium, Ammoniak verzögert die Fällung, der Niederschlag löst sich in Alkali und fällt beim Kochen gelatinös aus[10]). $CaSO_4$ fällt freie Weinsäure nicht.

Quantitative Bestimmung: Bestimmung der Weinsäure, beruhend auf der Bildung des Calciumsalzes $C_4H_4CaO_6 + 8\,H_2O$ [11]), auf der Unlöslichkeit des Zinksalzes in alkoholischer Essigsäure[12]), auf der Unlöslichkeit des Wismutsalzes in Essigsäure[13]). Bestimmung neben andern organischen Säuren: Jörgensensche Bestimmung[14]); Bestimmung neben Äpfelsäure und Bernsteinsäure[15]), neben Bernsteinsäure[16]), neben Citronensäure[17]). Polarimetrische Bestimmung[18]). Bestimmung der Weinsäure im Wein[19]), in der Weinhefe[20]), im Weinstein[21]), in Weintrestern[22]), in weinsäurehaltigen Rohmaterialien[23]), in Fruchtsäften[24]), in Früchten und Gemüsen[25]). Oxalsäuremethode[26]). Mikrochemischer Nachweis der verschiedenen Modifikationen der Weinsäure und quantitative Trennung[27]).

[1]) Braun, Zeitschr. f. analyt. Chemie **7**, 349 [1868].

[2]) Ganassini, Bollet. Chim. Farmac. **42**, 513 [1903]. — Tagliarini, Bollet. Chim. Farmac. **46**, 493 [1907].

[3]) Carletti, Bollet. Chim. Farmac. **48**, 441 [1909].

[4]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **241**, 479 [1903].

[5]) Cailletet, Archiv d. Pharmazie **213**, 468 [1878].

[6]) Barfoed, Zeitschr. f. analyt. Chemie **3**, 292 [1864].

[7]) Palladini, Gazzetta chimica ital. **30**, 446 [1900]. — Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 33 [1899].

[8]) Paris, Stazioni sperim. agrarie ital. **33**, 486 [1901].

[9]) Fenton, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 123 [1881].

[10]) De la Source, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 175 [1896].

[11]) Kling, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 616 [1910].

[12]) Ley, Pharmaz. Ztg. **49**, 149 [1904].

[13]) Chapman u. Whitteridge, The Analyst **32**, 163 [1907].

[14]) Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 241 [1907]; **17**, 396 [1909].

[15]) v. Ferentzy, Chem.-Ztg. **31**, 1118 [1907]. — Gowing-Scopes, The Analyst **33**, 315 [1908].

[16]) Makowka, Riedels Berichte **1908**, 44.

[17]) Borntraeger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 477 [1898]. — v. Spindler, Pharmaz. Ztg. **1904**, Nr. 10 u. 13.

[18]) Colson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 160 [1896]. — Richardson u. Gregory, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 405 [1903]. — Kenrick, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 928 [1902].

[19]) Jay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 626 [1897]. — Briand, Chem. Centralbl. **1897**, II, 919. — De la Source, Chem. Centralbl. **1898**, I, 149. — Berthelot u. Fleurien, Zeitschr. f. analyt. Chemie **3**, 216 [1864]. — Kayser, Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 29 [1884]. — Musset, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 279 [1885]. — Ferrari, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 279 [1885]. — Astruc u. Mahoux, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 840 [1908]. — Mestrezat, Annales de Chim. analyt. appl. **13**, 433 [1908]. — Semichon, Chem. Centralbl. **1909**, II, 735. — Andouard, Chem. Centralbl. **1909**, II, 2042.

[20]) Oliveri, Gazzetta chimica ital. **14**, 453 [1884]. — Hubert, Moniteur scient. [4] **16**, 1 [1902]. — Philips, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 577 [1890].

[21]) Fleischer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 328 [1873]. — Hubert, Moniteur scient. [4] **16**, 1 [1902]. — Carles, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 617 [1907]. — Vogel u. Braun, Zeitschr. f. analyt. Chemie **7**, 149 [1868]. — Scheurer-Kestner, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 451 [1878].

[22]) Ehrmann u. Lovat, Österr. Chem.-Ztg. **5**, 121 [1902].

[23]) Eckstein, Chem.-Ztg. **22**, 351 [1898]. — Goldenberg, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 312 [1898]. — Weigert, Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 357 [1884]. — Moszczewski, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1040. — Carles, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 567 [1909]; Annales de Chim. analyt. appl. **11**, 58 [1906]. — Ordonneau, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 1034 [1910]. — Heczko, Zeitschr. f. analyt. Chemie **50**, 12 [1911].

[24]) Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 241 [1907]; **17**, 396 [1909]. — Mestrezat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 185 [1906].

[25]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1232 [1907].

[26]) Warington, Journ. Chem. Soc. **28**, 25 [1875]. — Grosjean, Journ. Chem. Soc. **35**, 341 [1879]. — Klein, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 379 [1885]. — Borntraeger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **25**, 327 [1886]; **26**, 711 [1887].

[27]) Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 69 [1898]. — Winther, Zeitschr. f. physikal. Chemie **56**, 465 [1906].

Physiologische Eigenschaften: Die Gärung von weinsaurem Kalk[1]: dieser wird von Bac. tartaricus in peptonhaltiger, sowie peptonfreier Lösung vergoren bei Gegenwart Pasteurscher Nährflüssigkeit zu Essigsäure, Bernsteinsäure, CO_2 und H [2]; zu gleichen Produkten vergärt faulendes Fibrin das Kalksalz [3]; Vergärung von Calciumtartrat zu CO_2 und H_2O [4]; bei Gegenwart fermentierender Ammonnitratlösung zu Propionsäure, Essigsäure, CO_2 [5]; Vergärung durch Spaltpilze zu Bernsteinsäure, Propionsäure, Buttersäure, Essigsäure und Äthylalkohol [6]; die mit der Weinsäure verbundene Basis ist für die Gärung beeinflussend [5]. Vergärung von Ammontartrat in peptonhaltiger Lösung bei Gegenwart Pasteurscher Nährflüssigkeit zu Bernsteinsäure, Essigsäure, CO_2 [2] [5]; durch Bact. Rhizopus nigricans zu Alkohol [7]. Assimilation der d- und l-Weinsäure durch Hefen [8]. d-Weinsäure als Nährstoff für Hefen [9], für Pilze [10], auch bei Gegenwart von Ammonnitrat [11], für Schimmelpilze [12], für Bakterien [13], für Actinomyces odorifer [14]. Die l-Weinsäure wird von Penicillium glaucum schwerer angegriffen als die d-Weinsäure; darauf beruht, daß inaktive Weinsäurelösung durch den Pilz in l-Weinsäure übergeht [15]; ebenso wird die l-Säure von Monilia candida weniger angegriffen [16]. Einzelne Bakterien, Botrytis tenella und Bac. mycoides, verzehren d- und l-Weinsäure gleich schnell [17]. Von Mycodermen wird Weinsäure wenig zerstört [18]. Die Denitrifikation salpeterhaltiger Erde durch Bakterien wird durch Anwesenheit von Tartraten begünstigt [19]. Weinsäurezusatz schädigt den Gärungsvorgang im Preßsaft wenig [20]. Kulturhefen sind gegen Weinsäuren empfindlicher als Krankheitshefen [21]. Auf Torulaarten wirkt die Säure (4 proz.) nicht ein [22]. Wirkung auf Diastase [23]. Einfluß auf die Farbstoffbildung fluorescierender Bakterien [24].

Der menschliche Organismus besitzt in höherem Maße die Fähigkeit Weinsäure zu verbrennen als der tierische (Hund, Kaninchen), die Hauptmenge wird jedenfalls durch beide zerstört. Die weinsauren Alkalidoppelsalze werden teils verbrannt, teils im Harn ausgeschieden (Hund per os), und zwar erscheinen die isomeren Weinsäuren folgendermaßen im Harn wieder: 25,6—29,3% d-Weinsäure, 24,7—42% Traubensäure, 2,7—6,4% l-Weinsäure, 2,4—6,7% Mesoweinsäure [25] [26]; die Traubensäure wird am wenigsten oxydiert im Organismus, sie erleidet auch keine Spaltung, denn die ausgeschiedene Säure ist inaktiv [26]. Vom Diabetiker wird d-Weinsäure ebenso wie vom Gesunden verbrannt [27]. Giftigkeit der stereo-

[1]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, 615 [1858]; **56**, 416 [1863].
[2]) Grimbert u. Ficquet, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **7**, 97 [1898].
[3]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 1 [1877].
[4]) Emmerling, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **21**, 317 [1908].
[5]) König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 211 [1881].
[6]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 474 [1879]. — Limpricht u. Uslar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 321 [1855].
[7]) Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **20**, 327 [1902].
[8]) Laurent, Annales de la Soc. belge de Microscopie **14**, 29 [1890].
[9]) Artari, Abhandl. d. Naturf.-Gesellschaft Halle **21**, 113 [1897]. — v. Schukow, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 601 [1896]. — Meißner, Landw. Jahrbücher **30**, 497 [1901].
[10]) Bail, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 567 [1902]. — Linossier u. Roux, Arch. de Med. exp. **2**, 62 [1890].
[11]) Nägeli, Untersuchungen über niedere Pilze. München-Leipzig 1882. S. 67.
[12]) Bruhne, Zopfs Beiträge f. Physiol. u. Morphol. niederer Organismen **4**, 1 [1894]. — Went, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **7**, 544 [1901]. — Wehmer, Botan. Ztg. **49**, 233 [1891]. — Nikitinski, Jahrb. f. wissensch. Botanik **40**, 1 [1904].
[13]) Maaßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 390 [1895]. — Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, 635 [1858]. — Cohn, Beiträge z. Biologie d. Pflanzen **1**, 127 [1870].
[14]) Salzmann, Diss. Königsberg 1902.
[15]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 298 [1860].
[16]) Pfeffer, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 205 [1895].
[17]) Pfeffer, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 206 [1895].
[18]) Meißner, Bericht d. Königl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 72.
[19]) Gayon u. Dupetit, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **95**, 644 [1882].
[20]) Buchner, Zymasegärung. München-Berlin 1903.
[21]) Hansen, Compt. rend. de Labor. de Carlsberg **3**, 24 [1891].
[22]) Will, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **26**, 284 [1903].
[23]) Katz, Jahrb. f. wissensch. Botanik **31**, 533 [1898].
[24]) Jordan, Botan. Gazette **27**, 19 [1899].
[25]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 413 [1896].
[26]) Brion, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 283 [1898].
[27]) Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 53 [1905].

isomeren Weinsäuren[1]). Selektive Resorption des einen oder anderen aktiven Komponenten findet im Darm nicht statt[2]). Die Weinsäuren beschleunigen zunächst die Koagulation des Blutserums durch Wärme, verzögern dann und heben sie schließlich auf[3]). Einnahme von 5—10 g d-Weinsäure setzt die Alkalescenz des Blutes um 16% herab[4]). Einfluß des neutralen weinsauren Natriums auf Blut- oder Caseingerinnung[5]). Die Wirkung der Weinsäure als Abführmittel beruht auf der calciumfällenden Eigenschaft der Säure[6]); Seignettesalz (Tartarus natronatus) dient als Abführmittel. Das BO-Doppelsalz (Tartarus boraxatus) wird, da der Organismus es reichlicher absorbiert und es teilweise durch die Niere unverbrannt ausscheidet, als Diureticum verwendet. Das SbO-Doppelsalz (Tartarus stibiatus) wirkt reizend auf die Magenwandungen und ist als Brechmittel eingeführt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konfiguration der Weinsäure[7]). Säulen vom Schmelzp. 168—170° (in Metaweinsäure übergehend). Spez. Gewicht 1,7598 bei 20°. Lösungswärme = —3,270 Cal.; —3,596 Cal. Molekularbrechungsvermögen 45,78. Verbrennungswärme (für 1 g) = 1,745 Cal. Elektrisches Leitvermögen[8]). Molekularrefraktion[9]). $[\alpha]_D^{15} = +5{,}93°$ (für H_2O 50%), $[\alpha]_D = +10{,}87°$ (für H_2O 20%)[10]). Drehungsvermögen in organischen Lösungsmitteln[11]). Beeinflussung des Drehungsvermögens durch chemische Substanzen[12]), durch die Temperatur[13]). Drehungsvermögen der Salze[14]). Absorptionsspektrum[15]). Affinitätskonstante $K = 0{,}097$. Löslichkeit in H_2O[16]) (132 : 100 H_2O bei 15° löslich); in abs. Alkohol löslich (20 : 100 bei 15°), in Äther (0,4 : 100 bei 15°). In übersättigter, wässeriger Lösung sinkt die d-Drehung auf 0° und geht dann in l-Drehung über. Spez. Gewicht der wässerigen Lösungen[17]). Einwirkung der Elektrizität[18]). Weinsäure ist stark pyroelektrisch. Bei der Elektrolyse der Säure entsteht CH_3CO_2H, CO_2 und H; bei der einer konz. Lösung des Dikaliumsalzes entsteht das Monosalz, Ameisensäure, CH_2O, CO_2 und CO[19]). Photochemische Zersetzung zu Ameisensäure, CO_2 und H_2O[20]); bei Gegenwart von Ur_2O_3 zu Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Aldehyd, CO_2 und CO[21]). Beim Erhitzen der Säure auf 150° und darüber entsteht das Anhydrid[22]). Destillation der Weinsäure liefert Brenzweinsäure, Brenztraubensäure, Essigsäure, Uvinsäure und Nebenprodukte[23]); Destillation mit Glycerin hauptsächlich Akro-

[1]) **Chabrié**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1140 [1893].
[2]) **Dakin**, Journ. of biol. Chemistry **4**, 437 [1908].
[3]) **Buglia u. Karczag**, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 374, 474 [1909].
[4]) **Freudberg**, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **125**, 566 [1891].
[5]) **v. Vietinghoff-Scheel**, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **10**, 145 [1902].
[6]) **Chiari**, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 434 [1910].
[7]) **E. Fischer**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1378 [1896].
[8]) **Ostwald**, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 371 [1889]. — **Bischoff u. Walden**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1819 [1899].
[9]) **Gladstone u. Hibbert**, Journ. Chem. Soc. **71**, 824 [1897].
[10]) **Thomsen**, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 218 [1885]. — **Landolt**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1075 [1873].
[11]) **Pribram**, Monatshefte f. Chemie **9**, 488 [1864].
[12]) **Pribram**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 9 [1889]. — **Long**, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 663 [1890]. — **Thomsen**, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 145 [1887]. — **Landolt**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2329 [1880]. — **Biot**, Jahresber. d. Chemie **1850**, 169. — **Walden**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2889 [1897].
[13]) **Krecke**, Jahresber. d. Chemie **1872**, 154.
[14]) **Pribram u. Glücksmann**, Monatshefte f. Chemie **14**, 739 [1893]. — **Kanonnikow**, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **22**, 369 [1890]. — **Sonnenthal**, Monatshefte f. Chemie **12**, 611 [1891]. — **Purdie u. Barbour**, Chem. Centralbl. **1901**, II, 191. — **Patterson**, Proc. Chem. Soc. **20**, 142, 162 [1904].
[15]) **Spring**, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
[16]) **Leidie**, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 269 [1883].
[17]) **Marchlewski**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1560 [1892].
[18]) **Berthelot**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 688 [1898].
[19]) **v. Miller u. Hofer**, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 468 [1894].
[20]) **Duclaux**, Annales de l'Inst. Pasteur **6**, 593 [1892].
[21]) **Seekamp**, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 373 [1894].
[22]) **Frémy**, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **29**, 144 [1839]; **78**, 308 [1851]. — **Laurent u. Gerhardt**, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 508. — **Schiff**, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 129 [1863].
[23]) **Simon**, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 586, 618 [1900]. — **Völckel**, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 57 [1854]. — **Bourgoin**, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 309 [1878].

lein und CO_2 [1]); Destillation mit Glaspulver[2]). Erhitzen mit wenig H_2O auf 175° führt zu Traubensäure und Mesoweinsäure[3]), mit n-HCl auf 120—140° zu Antiweinsäure; Kochen mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 zu Traubensäure, Mesoweinsäure, Brenzweinsäure; Kochen (2 St.) mit 30proz. NaOH zu Traubensäure und Mesoweinsäure. Durch Oxydation der Weinsäure entsteht HCO_2H; durch MnO_2 bei 80° Acetaldehyd[4]); durch Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 CO und etwas CO_2, daneben Glykolsäure, Brenztraubensäure, Traubensäure; durch konz. H_3PO_4 bildet sich CO und CO_2. Weinsäure reduziert alle Lösungen edler Metalle; aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie Ag unter Spiegelbildung ab in Oxalsäure übergehend. JH reduziert zu Äpfelsäure, dann zu Bernsteinsäure; mit BrH entsteht Monobrombernsteinsäure; $FeSO_4$ reduziert zu Isoarabinsäure $C_6H_{10}O_5$; aus weinsaurem Eisenoxydul entsteht durch H_2O_2 Dioxymaleinsäure. PCl_5 erzeugt Chlorfumarsäurechlorid. Überführung der Weinsäure in Oxalessigsäure[5]). Die H-Atome der beiden an CH gebundenen OH-Gruppen werden durch Metalle selten vertreten. Bei der Einwirkung organischer Säurechloride entstehen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren. Einwirkung von CH_2O + HCl auf Weinsäure[6]), Dimethylensäure:

$$\begin{matrix} COO \\ CHO \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!CH_2 \qquad \begin{matrix} CHO \\ COO \end{matrix}\!\!\diagup\!\!CH_2$$

Schmelzp. 296° [7]); Diformalweinsäuren[8]). Wirkung der Weinsäure auf Phosphate[9]). Weinsäure verhindert die Fällung von CuO und anderer Metalloxyde aus alkalischer Lösung, indem sie lösliche Doppelsalze bildet: $C_2H_2(O_2Cu)(CO_2K)_2$ [10]).

Salze (Tartrate): Drehungsvermögen s. oben. Acidität der sauren Salze[10]). Rotationsdispersion[11]). Brechungsvermögen[12]). — $C_4H_5O_6NH_4$, löslich in H_2O; $C_4H_4O_6(NH_4)_2$. — Hydroxylaminsalz: $C_4H_6O_6(NH_2OH)_2$. — $C_4H_5O_6Li + H_2O$; $C_4H_4O_6Li_2$. — $C_4H_5O_6Na + H_2O$; $C_4H_4O_6Na_2 + 2\,H_2O$, + $3\,H_2O$; $C_4H_4O_6NH_4Na + 4\,H_2O$, spaltet sich bei 59° [13]); $C_4H_4O_6LiNa$ — $2\,H_2O$. — Weinstein (Cremor tartari) $C_4H_5O_6K$ kommt in Weintrauben und Tamarinden vor; Darstellung: Der beim Gären des Mostes sich absetzende Weinstein wird gereinigt durch Lösen in heißem H_2O unter Zusatz von Ton und Eiweiß und Umkrystallisieren aus (HCl-haltigem) H_2O. In H_2O wenig lösliche (0,45 : 100 bei 15°) Krystalle. Eigenschaften[14]). Bestimmung im Wein[15]). Abführmittel. — $C_4H_4O_6K_2 + {}^1/_2\,H_2O$. — $C_4H_4O_6NH_4K$; $C_4H_4O_6LiK$ — H_2O. — Seignettesalz (Rochellesalz): $C_4H_4O_6NaK - 4\,H_2O$, Krystalle in H_2O löslich (1 : 1,7 bei 6°), spaltet sich bei 55° in Natrium- und Kaliumtartrat; Abführmittel (Pulvis aërophorus laxans) 15—20 g per os. — $(C_4H_4O_6K)_2TeO$. — $C_4H_5O_6Rb$, löslich in heißem H_2O; Trennung des Rb vom Cs; $C_4H_4O_6Rb_2$; $C_4H_4O_6NaRb - 4\,H_2O$. — $C_4H_5O_6Cs$. — $C_4H_4O_6Be + 3\,H_2O$; Berylliumtartrate[16]). — $(C_4H_5O_6)_2Mg$; $C_4H_4O_6Mg + 4\,H_2O$; $C_4H_2O_6Mg_2 + 3\,H_2O$ [17]); Doppelsalze. — $(C_4H_5O_6)_2Ca$, in H_2O wenig löslich. — $C_4H_4O_6Ca + 4\,H_2O$, kommt in Weintrauben und Sennesblättern vor; in H_2O wenig löslich (1 : 350 bei 100°), in kalter NaOH oder KOH löslich, in der Hitze ausfallend, in weinsauren Alkalien und Ammonsalzen löslich; entsteht aus Weinstein beim Digerieren mit $CaSO_4$; Doppelsalz mit äpfelsaurem

[1]) De Coninck u. Raynaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1351 [1902]. — Jowanowitsch, Monatshefte f. Chemie **6**, 476 [1885].
[2]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 428 [1882].
[3]) Jungfleisch, Jahresber. d. Chemie **1872**, 515.
[4]) Leonici, Stazioni sperim. agrarie ital. **43**, 33 [1909].
[5]) Wohl u. Oesterlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1139 [1901].
[6]) Henneberg u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **292**, 53 [1896].
[7]) Sternberg, Pharmaz. Ztg. **46**, 1003 [1901].
[8]) De Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 331 [1901].
[9]) Quartaroli, Stazioni sperim. agrarie ital. **38**, 83 [1905].
[10]) Smith, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 193 [1898].
[11]) Kümmell, Poggend. Annalen d. Physik [2] **43**, 509 [1891].
[12]) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 350 [1885].
[13]) Gernez, Jahresber. d. Chemie **1866**, 404.
[14]) Heidenhain, Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 689 [1888]. — Wenger, Amer. Chem. Journ. **14**, 625 [1892]. — Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 50 [1884]. — Pribram u. Glücksmann, Monatshefte f. Chemie **19**, 161 [1898].
[15]) De la Source, Annales de Chim. analyt. appl. **5**, 281 [1900].
[16]) Rosenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3424 [1899].
[17]) Mayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 166 [1857].

Calcium[1]). — $C_4H_4O_6Sr + 4\,H_2O$, $+ 3\,H_2O$; Doppelsalze. — $C_4H_4O_6Ba + H_2O$; Doppelsalze. — $C_6H_4O_6Zn + 2\,H_2O$; $C_4H_2O_6Zn_2 + {}^1/_2\,H_2O$ [2]). — Boraxsalze[3]); Boraxweinstein (Tartarus boraxatus offic.) ist wahrscheinlich ein Gemenge, er wird dargestellt durch Eindampfen einer mit Weinstein versetzten Boraxlösung. — $(C_4H_4O_6)_3La_2 + 3\,H_2O$, $+9\,H_2O$. — $(C_4H_4O_6)_3Sm_2 + 6\,H_2O$. — $C_4H_5O_6Tl$; $C_4H_4O_6Tl_2$. — $(C_4H_2O_6)Zr_3(OH)_8 + 6\,H_2O$. — Salze der Titan- und Zinnweinsäure[4]). — $C_4H_4O_6Sn$, in H_2O löslich. $(C_4H_4O_6)_3Y_2 + 5\,H_2O$. — $(C_4H_4O_6)_3Ce_2 + 6\,H_2O$. — $C_4H_4O_6Pb$; $C_4H_2O_6Pb_2 + H_2O$ [5]); $(C_4H_3O_6)_2Pb_3$ [6]). — $(C_4H_4O_6)_4Th_3 + 5\,H_2O$ (?); $(C_4H_4O_6)_3K_2Th_2$. — Arsentartrate[7]). — $(C_4H_5O_6)_3Sb + 4\,H_2O$, in H_2O löslich; $(C_4H_4O_6)_3Sb_2 + 6\,H_2O$, aus H_2O durch Alkohol gefällt; $C_4H_3O_6Sb$. Antimonyltartrate[8]); Brechweinstein

$$C_4H_4O_6K(SbO) + {}^1/_2\,H_2O = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH(CHOH\cdot CO_2K)O\cdot SbOH \\ \diagup \\ HO_2C\cdot CH(CHOH\cdot CO_2K)O\cdot SbOH \end{matrix}$$ [9])

(Tartarus stibiatus), dargestellt aus arsenfreiem Antimonoxyd und reinem Weinstein durch Digerieren mit H_2O; in H_2O löslich; unsicheres Bandwurmmittel, welches leicht zu Antimonvergiftungen führen kann[10]), vor allem zur Lähmung der Darmgefäße; 0,2 g ev. toxisch für erwachsenen Menschen; wirksam gegen Trypanosomiasis bei Ratten[11]); Einwirkung von Anilin-Brechweinstein auf die Schlafkrankheit[12]). — $(C_4H_4O_6)_3Di_2 + 6\,H_2O$. $(C_4H_4O_6)_3Bi_2 + 6\,H_2O$; $C_8H_9O_{12}Bi + 3\,H_2O$; Bi-Tartrate[13]). — Chromsalze[14]). — Uransalze[15]). — Molybdän- und Wolframsalze[16]); — Mangansalze[17]). — $C_4H_4O_6Fe$[18]); $(C_4H_4O_6)_3Fe_2$; $[(C_4H_4O_6)_3Fe_2]_2 + 3\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2O$; Doppelsalze[19]); der offizinelle Eisenweinstein ist wahrscheinlich weinsaures Eisenoxydulkalium, dargestellt durch Digerieren von Weinstein mit Eisenfeilspänen und H_2O. — Kobaltsalze[20]). — Nickelsalze[21]). — $C_4H_4O_6Cu + 3\,H_2O$; CuO-Alkalitartrate[22]); Fehlingsche Lösung enthält wahrscheinlich CuO-K-Na-Ditartrate[23]).

---

[1]) Ordonneau, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 262 [1891].

[2]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 146 [1863]. — Frisch, Jahresber. d. Chemie **1866**, 401.

[3]) Duve, Jahresber. d. Chemie **1869**, 540.

[4]) Henderson, Orr u. Whitehead, Journ. Chem. Soc. **75**, 555 [1899].

[5]) Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **21**, 14 [1837].

[6]) Frisch, Jahresber. d. Chemie **1866**, 400.

[7]) Werther, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 409 [1844]. — Henderson u. Ewing, Journ. Chem. Soc. **67**, 103 [1895].

[8]) Clarke u. Stallio, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1788 [1880]. — Dumas u. Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 358 [1847]. — Clarke u. Evans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2385 [1883]. — Peligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 282 [1847]. — Knapp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **32**, 76 [1839].

[9]) Hale, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 828 [1902].

[10]) Böhm u. Unterberger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **2** [1874]. — Prunier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 101 [1900].

[11]) Plimmer, Proc. Roy. Soc. **80**B, 1, 11 477 [1908]. — Levaditi u. v. Knaffl-Lenz, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1004.

[12]) Laveran, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 546 [1909].

[13]) Schwarzenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **61**, 244 [1847]. — Fischer u. Grützner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 884 [1894]. — Rosenheim u. Vogelsang, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **48**, 205 [1906].

[14]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 145 [1863]. — Malaguti, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 244 [1843].

[15]) Peligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 231 [1845]. — Frisch, Jahresber. d. Chemie **1866**, 401.

[16]) Henderson u. Barr, Journ. Chem. Soc. **69**, 1455 [1896]. — Rosenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 707 [1900].

[17]) Schabus, Jahresber. d. Chemie **1854**, 396. — Descamps, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 317.

[18]) Dulk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **2**, 62 [1832].

[19]) Méhu, Jahresber. d. Chemie **1873**, 569. — Wittstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 236 [1847].

[20]) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 239 [1878].

[21]) Fabian, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 248 [1857].

[22]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 46 [1862]. — Werther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 301 [1844]. — Bullnheimer u. Seitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2347 [1899]. — Masson u. Steele, Journ. Chem. Soc. **75**, 729 [1899].

[23]) Bullnheimer u. Seitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2350 [1899].

$C_4H_5O_6Ag - H_2O$; Silbersalze[1]). Weinsaures Kreatinin: $C_4H_6O_6 \cdot (C_4H_7ON_3)_2$, in H_2O lösliche Nadeln vom Zersetzungsp. 207—209°.

Derivate: Methylester $HO_2C \cdot (CHOH)_2CO_2CH_3$[2]). Prismen vom Schmelzp. 76°. $[\alpha]_D^{17,5} = +16{,}05°$ (für H_2O c = 21).

Dimethylester $H_3CO_2C(CHOH)_2CO_2CH_3$. Aus der Säure und CH_3OH durch Sättigung mit HCl bei 0° und darauffolgendem Erwärmen im Vakuum auf 100°[3]). Krystalle vom Schmelzp. 48°. Siedep. 280°; 158,5° bei 12 mm. $[\alpha]_D^{20} = +2{,}14°$ (in flüssigem Zustande).

Äthylester $HO_2C(CHOH)_2CO_2C_2H_5$. Aus der Säure und abs. Alkohol bei 60—70°[4]). Zerfließliche Krystalle vom Schmelzp. 90°. Drehungsvermögen[5]). Salze[6]).

Diäthylester $C_2H_5O_2C \cdot CH(OH)_2CO_2C_2H_5$[7]). Siedep. 280°; 157° bei 11 mm. $[\alpha]_D = +5{,}25°$ (für Äther c = 1,388). Salze[8]).

l-Dimenthylester $H_{19}C_{10}O_2C \cdot CH(OH)CH(OH)CO_2C_{10}H_{19}$. Aus Äthyltartrat und Menthol durch HCl bei 120—130°[9]). Schmelzp. 74—75°. $d_{100} = 0{,}9920$.

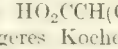
Tartraminsäure $HO_2C \cdot CH(OH)CH(OH)CONH_2$[10]). Sirup.

Tartramid $H_2NOC \cdot CH(OH)CH(OH)CONH_2$. Aus Methyltartrat im methylalkoholischer Lösung durch Ammoniak[11])[10]). Schmelzp. 195° (unter Zersetzung). Rechtsdrehend. Löslich in H_2O, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Diäthoxybernsteinsäure $HO_2C \cdot CH(OC_2H_5)CH(OC_2H_5)CO_2H$. Durch Verseifen aus dem Diäthylester[12]). Prismen vom Schmelzp. 126—128°. Löslich in H_2O, Äther, Alkohol, schwer in Benzol.

Glycerinweinsäure $C_3H_5(OH)_2C_4H_4O_5(OH)$. Aus Weinsäure und Glycerin bei 100°[13]). Einbasische Säure, welche wasserlösliche Salze bildet.

Diformalweinsäure $OOC \cdot CH(O)CH(O) \cdot COO$[14]). Schmelzp. 296°.



Erythritweinsäure.[15]) — **Mannitweinsäure.**[16])

Nitroweinsäure $HO_2CCH(NO_3)CH(NO_3)CO_2H$. Durch Nitrierung der Weinsäure[17]). Unbeständige, seidenartige Krystalle. — Ester[18]).

Acetylweinsäurediäthylester $C_2H_5O_2C \cdot CH(OOCCH_3)CH(OH)CO_2C_5H_5$. Aus Weinsäurediäthylester und Acetylchlorid[19]). Öl, in H_2O schwer löslich. $[\alpha]_D = +2{,}4°$ (für Alkohol c = 1,2767).

Diacetylweinsäure $HO_2CCH(O \cdot OC \cdot CH_3)CH(O \cdot OCCH_3)CO_2H$. Aus der Säure und Acetylchlorid durch längeres Kochen und Lösen des entstandenen Anhydrids in H_2O[20]).

[1]) Dumas u. Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 90 [1842].

[2]) Guerin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 248 [1837]. — Tannhäuser, Zeitschr. f. Krystallographie **45**, 183 [1908]. — Marckwald u. Karczag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1518 [1909].

[3]) Anschütz u. Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1176 [1880].

[4]) Guerin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 248 [1837].

[5]) Fayollat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 185 [1894].

[6]) Mulder, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **8**, 370 [1889].

[7]) Anschütz u. Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1176 [1880]. — Frankland u. Mc Crae, Journ. Chem. Soc. **73**, 310 [1898].

[8]) Mulder, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **8**, 370 [1889]; **9**, 250 [1890]; **14**, 281 [1895].

[9]) Patterson u. Taylor, Proc. Chem. Soc. **21**, 15 [1905].

[10]) Grote, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 203 [1864].

[11]) Frankland u. Slator, Journ. Chem. Soc. **83**, 1349 [1903].

[12]) Purdie u. Pitkeatley, Journ. Chem. Soc. **75**, 159 [1899].

[13]) Desplats, Jahresber. d. Chemie **1859**, 500.

[14]) Sternberg, Pharmaz. Ztg. **46**, 1003 [1901]. — De Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 331 [1901].

[15]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 84 [1858].

[16]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 330 [1856].

[17]) Demole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1789 [1877]. — Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 245 [1883]. — Behrend u. Osten, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 152 [1906].

[18]) Frankland, Journ. Chem. Soc. **83**, 154 [1903]. — Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 532 [1870].

[19]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 283 [1867].

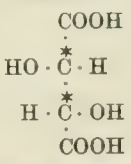
[20]) Pilz, Jahresber. d. Chemie **1861**, 368. — Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 287 [1867].

Schmelzp. 58° (+ 3 H_2O). Löslich in H_2O oder Alkohol, wenig in $CHCl_3$. Drehungsvermögen[1]. Ester[1][2]). Anhydrid[3]).

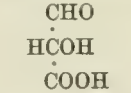
Metaweinsäure $C_4H_6O_6$. Entsteht beim Schmelzen von Weinsäure[4]). Zerfließliche Masse. Löslich in H_2O. Bildet Salze.

Linksweinsäure (l-Säure).

$C_4H_6O_6$.



Bildung: Aus dem traubensauren Natrium-Ammoniumsalz durch Spaltung[5]); aus l-Aldehydglycerinsäure



durch HCN-Anlagerung und Verseifung durch H_2SO_4[6]).

Darstellung: Aus der Traubensäure über das Cinchoninsalz[7]).

Physiologische Eigenschaften: Assimilation der l-Weinsäure durch Hefen[8]); Oxydation durch Schimmelpilze[9]); als Nährstoff für Bac. mycoides[10]), für Penicillium glaucum[11]) (vgl. d-Weinsäure). Durch den tierischen Organismus wird die Säure größtenteils verbrannt, 2,7 bis 6,4% erscheinen im Hundeharn wieder (per os)[12]). l-Weinsäure wirkt stark auf das Herzzentrum nach intravenöser Injektion (Hund)[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die l-Weinsäure hat das gleiche spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform wie die d-Säure; sie ist entgegengesetzt pyroelektrisch und dreht (in H_2O gelöst) die Polarisationsebene des Lichtes so viel nach links, wie eine gleich konz. Lösung der d-Säure nach rechts; aus der konz. Lösung gleicher Teile d- und l-Säure scheidet sich Traubensäure aus. Elektrisches Leitungsvermögen = 466.

Die **Salze** unterscheiden sich von denen der d-Säure durch Drehung und Löslichkeit[14]), nicht in der Zusammensetzung.

Dimethylester.[15]) — **Diamid.**[16])

Traubensäure, Paraweinsäure (r-Säure).

Mol.-Gewicht 150,06.

Zusammensetzung: 31,99% C, 4,04% H, 63,97% O.

$C_4H_6O_6 + H_2O$.

---

[1]) Freundler, Annales de Chim. et de Phys. [7] **4**, 245 [1895].

[2]) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 187 [1864].

[3]) Wohl u. Oesterlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1139 [1901]. — Anschütz u. Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1178 [1880].

[4]) Laurent u. Gerhardt, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 508.

[5]) Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] **28**, 56 [1850]. — Bichat, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 54 [1886]. — Jungfleisch, Jahresber. d. Chemie **1883**, 1084.

[6]) Neuberg u. Silbermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 134 [1905].

[7]) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 42 [1896]. — Kling, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 774 [1910].

[8]) Laurent, Annales de la Soc. Belg. de Microscopie **14**, 29 [1890].

[9]) Herzog u. Meier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 57 [1909].

[10]) Pfeffer, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 206 [1895].

[11]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **51**, 298 [1860].

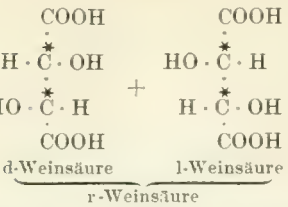
[12]) Brion, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 283 [1898].

[13]) Karczag, Zeitschr. f. Biol. **53**, 218 [1909].

[14]) Gernez, Jahresber. d. Chemie **1866**, 400. — Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1853**, 418. — Chwolles, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 783 [1898].

[15]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1399 [1885]. — Hintze, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 113 [1888].

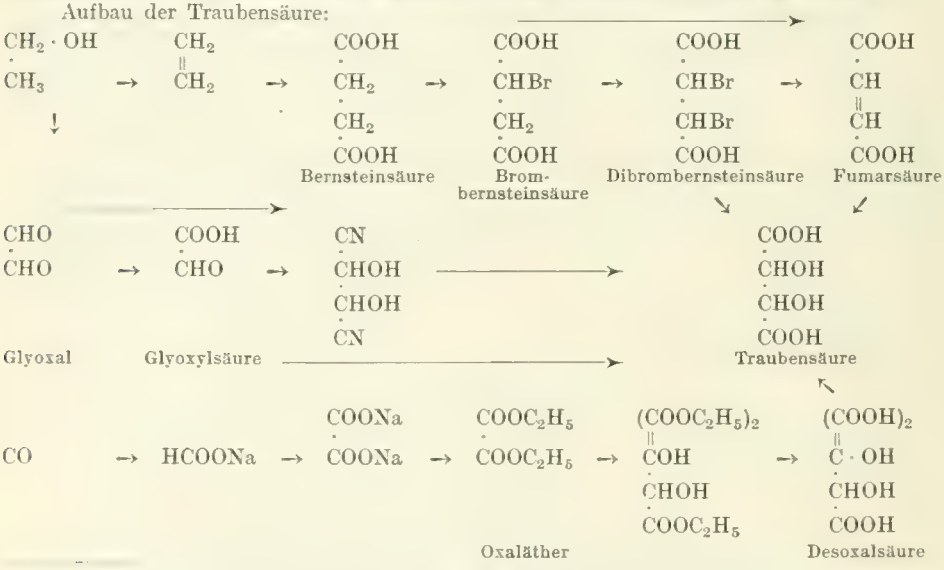
[16]) Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1853**, 416.



Vorkommen: Im Traubensaft zuweilen neben d-Weinsäure.

Bildung: Die Mutterlauge des aus H_2O umkrystallisierten, rohen Weinsteins enthält saures, traubensaures Kalium[1]; aus der Weinsäure durch Kochen mit Säuren[2]) oder H_2O, besonders bei Gegenwart von Tonerde[3]); durch Vermischen äquivalenter Mengen d- und l-Säure[4]) oder ihrer Cinchoninsalze bei 170° [5]). Durch Oxydation von Kohlehydraten (Dulcit, Mannit, Rohrzucker, Schleimsäure, Gummi, Inulin) mittels HNO_3 [6]); durch Oxydation von β-Vinylacrylsäure $CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ mittels 1 proz. $KMnO_4$ bei 0° [7]); durch Oxydation von Fumarsäure mittels $KMnO_4$ [8]); aus Dibrombernsteinsäure $HO_2CCHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ durch Ag_2O [9]) oder aus isodibrombernsteinsaurem Silber durch Kochen mit H_2O [10]); aus Desoxalsäure $C_2H \cdot (OH)_2(CO_2H)_3$ durch Kochen mit H_2O [11]); durch Reduktion von Glyoxylsäure $CHO \cdot CO_2H$ mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure[12]); aus r-Diaminobernsteinsäure durch HNO_2 [13]); aus Glyoxal $(CHO)_2$ und HCN entsteht das Nitril[14]).

Aufbau der Traubensäure:



[1]) Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 146 [1874].

[2]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1856**, 463; Bulletin de la Soc. chim. **5**, 356 [1863]. — Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **18**, 203 [1872].

[3]) Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **30**, 191 [1878].

[4]) Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] **28**, 56 [1850].

[5]) Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1853**, 422.

[6]) Carlet, Jahresber. d. Chemie **1860**, 249; **1861**, 367. — Hornemann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 381. — Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 165.

[7]) Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1136 [1902].

[8]) Kekulé u. Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2150 [1880]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 191 [1884].

[9]) Pasteur, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 242 [1862/63]. — Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **19**, 198 [1873].

[10]) Demuth u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 268 [1888].

[11]) Löwig, Jahresber. d. Chemie **1861**, 605. — Klein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 157 [1879].

[12]) Genvresse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 226 [1892].

[13]) Farchy u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1989 [1876].

[14]) Pollak, Monatshefte f. Chemie **15**, 480 [1894]. — Strecker, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 216. — Schöyen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 168 [1864].

Darstellung: Aus d-Weinsäure durch Kochen mit Natronlauge[1]).

Reaktionen: Die Säure und ihre Salze sind inaktiv. Traubensäure fällt die Lösungen der Kalksalze, auch Gipslösung (Weinsäure nicht). Das Ca-Salz löst sich in HCl und ist sofort durch Ammoniak fällbar (Unterschied von Weinsäure). Das traubensaure Na-NH_4-Salz spaltet sich beim Krystallisieren in d- und l-weinsaures Salz.

Quantitative Bestimmung der Traubensäure neben d- und i-Weinsäure[2]).

Physiologische Eigenschaften: Zerlegung des Natrium-Ammoniumsalzes der Traubensäure in d- und l-weinsaure Salze durch die Lebenstätigkeit niederer Pilze[3]); Spaltung der Säure oder ihrer Salze in d- und l-Säure und Zerstörung der d-Säure durch Schimmelpilze[4]), durch Penicillium glaucum[5]); Spaltung durch Bakterien[6]); die Zerstörung der Säure ist durch Aspergillus niger am größten bei einer Temperatur von 35°[7]). Die Traubensäure wird von den Weinsäuren im tierischen Organismus am wenigsten oxydiert, im Hundeharn findet sich nach Einnahme per os 24,7—42% der Säure wieder[8]). Nach intravenöser Injektion (Hund) wirkt sie auf das Herzzentrum[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trikline Krystalle vom Schmelzp. 203 bis 204° (+ H_2O); 205—206° (unter Zersetzung). Die Traubensäure ist eine spaltbare Zusammenlagerung von + und — Weinsäure. Spez. Gewicht 1,6873; 1,697 (+ H_2O); 1,7782 (H_2O-frei) bei 7°. Molekulare Verbrennungswärme — 278,4 Cal. (+ H_2O); 279,5 Cal. (H_2O-frei). Neutralisationswärme (durch KOH) = +25,735 Cal. Lösungswärme = —5,8 Cal.; 7,065 Cal.; 6,9 Cal. (H_2O-frei); 5,4 Cal. (H_2O-frei). Spaltung der Säure in verdünnten Lösungen[10]). Elektrisches Leitungsvermögen[11]). Löslichkeit in H_2O[12]), die r-Säure ist weniger löslich als d-Säure. Spez. Gewicht der Lösungen[13]). Löslich in Alkohol (1 : 48). Das Verhalten der Traubensäure beim Erhitzen oder gegen Reagenzien ist dem der Weinsäure völlig gleich. Auf 130—140° mit n-HCl erhitzt geht sie teilweise in Mesoweinsäure über.

Salze[14]) (Racemate): Spaltung der Salze in die der d- und l-Weinsäure[15]). — $C_4H_5O_6NH_4$; $C_4H_4O_6(NH_4)_2$. — $C_4H_5O_6Na + H_2O$, löslich in H_2O; $C_4H_4O_6Na_2$, löslich in H_2O. — $C_4H_4O_6NH_4Na + H_2O$. — $C_4H_5O_6K$, leichter in H_2O löslich als Weinstein; $C_4H_4O_6K_2$, $+ H_2O$, $+ 2\,H_2O$. — $C_4H_4O_6NaK$, $+ 3\,H_2O$, $+ 4\,H_2O$, löslich in H_2O. — $C_4H_5O_6Rb$; $C_4H_4O_6Rb_2 + 2\,H_2O$. — $C_4H_4O_6Mg + 5\,H_2O$, löslich in H_2O. — $C_4H_4O_6Ca + 4\,H_2O$. — $C_4H_4O_6Sr + 4\,H_2O$. — $C_4H_4O_6Ba + 2^1/_2\,H_2O$, $+ 5\,H_2O$ bei 0°, kaum löslich in H_2O. — $C_4H_4O_6Cd$. — $C_4H_5O_6Tl$. — $C_4H_4O_6LiTl$; $C_4H_4O_6NaTl + 2\,H_2O$, löslich in H_2O. — $C_4H_4O_6Pb$; $C_4H_2O_6Pb_2$. — $C_4H_4O_6NH_4 \cdot (AsO) + {}^1/_2\,H_2O$, löslich in H_2O; $C_4H_4O_6Na(AsO) + 2^1/_2\,H_2O$, löslich in H_2O, — $C_4H_4O_6K(AsO) + 1^1/_2\,H_2O$, löslich in H_2O. — $C_4H_4O_6K(SbO) + {}^1/_2\,H_2O$. — $C_4H_4O_6Mn + H_2O$, schwer löslich in H_2O. — $C_4H_4O_6Ni + 5\,H_2O$. — $C_4H_4O_6Cu + 2\,H_2O$, löslich in heißem H_2O; $C_4H_2O_6Na_2Cu + 4\,H_2O$. — $C_4H_4O_6Ag_2$, weniger löslich in H_2O als das weinsaure Salz.

Methylester $HO_2C \cdot CH(OH)CH(OH)CO_2CH_3$[16]). In H_2O lösliche Krystalle.

---

[1]) Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 83 [1898].

[2]) Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 66 [1898].

[3]) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, 615 [1858]; **51**, 298 [1860].

[4]) Pfeffer, Jahrb. f. wissensch. Botanik **28**, 205 [1895]. — Ulpiani u. Condelli, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 382 [1900]. — Mc Kenzie u. Harden, Proc. Chem. Soc. **19**, 48 [1903]. — Herzog u. Meier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 57 [1909].

[5]) Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1860**, 250.

[6]) Lewkowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1568 [1883].

[7]) Condelli, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 86 [1904].

[8]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **37**, 413 [1896]. — Brion, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 283 [1898].

[9]) Karczag, Zeitschr. f. Biol. **53**, 218 [1909].

[10]) Raoult, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 186 [1887].

[11]) Bischoff u. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **8**, 465 [1891].

[12]) Leidie, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 269 [1883].

[13]) Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1560 [1892].

[14]) Fresenius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 1 [1842]. — Schloßberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1082 [1900]. — Raoult, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 186 [1887]. — van't Hoff u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2206 [1898]; **32**, 858 [1899].

[15]) Gernez, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 754.

[16]) Guérin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 252 [1837].

Dimethylester $H_3CO_2C \cdot CH(OH)CH(OH)CO_2CH_3$. Entsteht durch Zusammenschmelzen der d- und l-Dimethylester [1]). Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 85°; Siedep. 282°; 158° bei 11,5 mm.

Äthylester $HO_2C \cdot CH(OH)CH(OH)CO_2C_2H_5$ [2]). Zerfließliche Krystalle.

Diäthylester $H_5C_2O_2C \cdot CH(OH)CH(OH)CO_2C_2H_5$ [1]). Siedep. 157° bei 11,5 mm.

Monoformaltraubensäure $HO_2C \cdot CHO \cdot CH_2OHC \cdot CO_2H$. Schmelzp. 148° [3]).

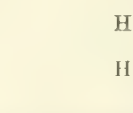
Nitrotraubensäure $HO_2C \cdot CH(NO_3)CH(OH)CO_2H$ [4]). In abs. Alkohol lösliche Krystalle.

Diacetyltraubensäureanhydrid $OCCH(OOCCH_3)CH(OOCCH_3)CO$. Aus der Säure und Acetylchlorid [5]). Schmelzp. 126°; 122—123°. Inaktiv.

Nitril $NC \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)CN$ [6]).

Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure (i-Säure).

$C_4H_6O_6 + H_2O$.



Bildung: Aus d-Weinsäure durch längeres Kochen mit H_2O oder HCl [7]) oder durch Erhitzen im Rohr auf 165° mit H_2O [8]); aus weinsaurem Cinchonin bei 170° [9]); durch Oxydation von Glycerin [10]), Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ [11]), Sorbin $C_6H_{12}O_6$ [12]), Lävulose $C_6H_{12}O_6$ [13]); ferner durch Oxydation von Phenol in alkalischer Lösung bei 0° [14]); von Maleinsäure durch $KMnO_4$ [15]); aus Aldehydglycerinsäure $HO_2C \cdot CH(OH)CHO$ durch HCN-Anlagerung und Verseifung mittels H_2SO_4 [16]); aus Dibrombernsteinsäure durch Ag_2O [17]) oder Diamidobernsteinsäuren durch HNO_2 [18]); aus Trichloracetyldibrompropionsäure $CCl_3CO(CHBr)_2CO_2H$ [19]).

Darstellung: Aus d-Weinsäure durch Kochen mit NaOH [20]).

Bestimmung der i-Säure, d-Säure und Traubensäure nebeneinander [21]).

[1]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1398 [1885]. — Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1178 [1880].

[2]) Guérin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 252 [1837].

[3]) De Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 310 [1902].

[4]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1857**, 306.

[5]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 289 [1867].

[6]) Pollak, Monatshefte f. Chemie **15**, 480 [1894].

[7]) Dessaignes, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 356 [1863].

[8]) Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **19**, 901 [1873]. — Meißner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1576 [1897].

[9]) Pasteur, Jahresber. d. Chemie **1853**, 423.

[10]) Przybytek, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 330 [1881].

[11]) Przybytek, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **12**, 209 [1880]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1412 [1884].

[12]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 245 [1862/63].

[13]) Smith u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1277 [1900]. — Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2530 [1881].

[14]) Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1755 [1891].

[15]) Kekulé u. Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 713 [1881].

[16]) Neuberg u. Silbermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 134 [1905].

[17]) Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **19**, 198 [1873]. — Pasteur, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 242 [1862/63].

[18]) Lehrfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1819 [1881]. — Farchy u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1986 [1893].

[19]) Kekulé u. Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 189 [1884].

[20]) Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 83 [1898].

[21]) Winter, Zeitschr. f. physikal. Chemie **56**, 465 [1906]. — Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 66 [1898].

Physiologische Eigenschaften: Oxydation durch Schimmelpilze[1]). Die i-Säure wird vom tierischen Organismus (Hund per os) zum größten Teil, bis auf 2,4—6,7%, verbrannt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln vom Schmelzp. 140° (H_2O-frei). Spez. Gewicht 1,666. Die i-Säure gleicht der Traubensäure. Diese entsteht aus ihr bei 200°[3]) oder bei 175° bei Gegenwart von H_2O oder bei 130—140° bei Gegenwart von n-HCl. Die i-Säure fällt Gipslösung nicht.

Salze,[4]) **Methylester,**[5]) **Dimethylester,**[5]) **Diäthylester,**[6]) **Monoformalantiweinsäure,**[7]) **Nitril.**[8])

[1]) Herzog u. Meier, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 57 [1909].
[2]) Brion, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 283 [1898].
[3]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 212 [1865].
[4]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 246 [1862/63]. — Tanatar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1383 [1880].
[5]) Marckwald u. Karczag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1518 [1909].
[6]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 385 [1896].
[7]) De Bruyn u. van Ekenstein, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 310 [1902].
[8]) Pollak, Monatshefte f. Chemie **15**, 471 [1894].

D. Dreibasische Säuren (Tricarbonsäuren).

Von

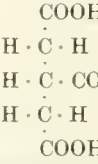
Albrecht Thiele-Berlin.

Tricarballylsäure.

Mol.-Gewicht 176,08.

Zusammensetzung: 40,89% C, 4,59% H, 54,52% O.

$C_6H_8O_6$.



Vorkommen: In unreifen Runkelrüben (nicht in der frischen Rübe)[1]; in den Verdampfungsapparaten der Zuckerfabriken[2].

Bildung: Durch Oxydation der Gallussäure $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ mittels $KClO_3$ + HCl[3], der Diallylessigsäure $(CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 : CH \cdot COOH$ mittels verdünnter HNO_3[4]; durch Reduktion der Aconitsäure $HO_2C \cdot CH : C \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ mittels Natriumamalgam[5] oder durch elektrolytische Reduktion[6]; aus Citrazinsäure $HO_2C \cdot C \begin{matrix} CH=C(OH) \\ CH=C(OH) \end{matrix} N$ durch Kochen mit Sn + HCl[7]; aus den Diäthylestern der Malonsäure oder Fumarsäure durch Natriumäthylat und darauffolgendes Kochen mit verdünnter HCl[8]; aus α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl \cdot C \cdot Cl : CH_2$[9], aus β-Chlor-α-(oder-β-)Crotonsäureester $CH_3CCl : CH \cdot CO_2C_2H_5$[10] durch Kochen mit alkoholischer KCN und Verseifen durch KOH; aus Allyltricyanid $C_3H_5(CN)_3$ durch Kali[11]; aus Acetyltricarballylsäureester durch Kali[12]; aus Cyantricarballylsäureester[13]; weitere Bildungsweisen[14].

Darstellung: Durch Reduktion der Aconitsäure mittels Natriumamalgam und Reinigung der Säure über das Bleisalz und Umkrystallisieren aus Äther[15].

[1]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 707 [1878].
[2]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1649 [1879].
[3]) Schreder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 292 [1875].
[4]) Wolff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 53 [1880].
[5]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 188 [1862/63].
[6]) Marie, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1331 [1903].
[7]) Behrmann u. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2692 [1884].
[8]) Auwers, Köbner u. Meyenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2889 [1891].
[9]) Claus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 131 [1873].
[10]) Claus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 63 [1878]. — Claus u. Lischke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1089 [1881].
[11]) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 272 [1865].
[12]) Miehle, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 322 [1878].
[13]) Bone u. Sprankling, Journ. Chem. Soc. **81**, 29 [1902].
[14]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2164 [1880]; **29**, 1279, 1742 [1896].
[15]) Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 62 [1864]. — Emery, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2920 [1889].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzp. 162—164°; 165°; 166°. Teilweise unzersetzt sublimierbar. Molekulare Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) = 516,3 Cal. Neutralisationswärme[1]). Elektrische Leitfähigkeit[2]). Löslich in H_2O (40,5 : 100 H_2O bei 14°), in Alkohol, schwer in Äther. Bildet mit Säureanhydriden Ketodilactone[3]). Hydrazid und Azid[4]).

Salze:[5]) $C_3H_5(CO_2H)_2(CO_2NH_4) + C_3H_5(CO_2H)(CO_2NH_4)_2$; $C_3H_5(CO_2NH_4)_3 + H_2O$. — $C_3H_5(CO_2Li)_3 + 2\,H_2O$. — $C_3H_5(CO_2H)_2(CO_2Na) + H_2O$; $C_3H_5(CO_2H)(CO_2Na)_2 + H_2O$, $+ 2\,H_2O$; $C_3H_5(CO_2Na)_3 + {}^1/_2\,H_2O$. — $C_3H_5(CO_2H)_2(CO_2K) + 2\,H_2O$; $C_3H_5(CO_2H)(CO_2K)_2$; $C_3H_5(CO_2H)_2(CO_2K) + C_3H_5(CO_2H)(CO_2K)_2 + {}^1/_2\,H_2O$; $C_3H_5(CO_2K)_3 + H_2O$. — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Be_3$. — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Mg_3 + 3\,H_2O$. — $C_3H_5(CO_2H)(CO_2)_2Ca + H_2O$; $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Ca_3 + 3\,H_2O$, $+ 4\,H_2O$, wenig löslich in H_2O. — $C_3H_5(CO_2H)(CO_2)_2Ba$; $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Ba_3 + 2\,H_2O$. — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Zn_3 + H_2O$, $+ 2\,H_2O$. — $C_3H_5(CO_2)_3Al + {}^1/_2\,Al_2O_3 + {}^1/_2\,H_2O$. — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Pb_3$. — $C_3H_5(CO_2)_3Cr + {}^1/_2\,Cr_2O_3 + {}^1/_2\,H_2O$. — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Fe_3(OH)_3$ (?). — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Ni_3 + 3\,H_2O$, $+ 5\,H_2O$. — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Co_3 + H_2O$, $+ 4\,H_2O$. — $[C_3H_5(CO_2)_3]_2Cu_3 + 2\,H_2O$. — $C_3H_5(CO_2Ag)_3$.

Methylester $CH_2(COOH)CH(COOH) \cdot CH_2(CO_2CH_3)$ und $CH_2(COOH) \cdot CH(COOCH_3) \cdot CH_2(COOH)$. Öle[6]). Bilden Silbersalze.

Trimethylester $C_3H_5(CO_2CH_3)_3$[6])[7]). Siedep. 205—208° bei 48 mm; 150° bei 13 mm. Spez. Gewicht 1,1381 bei 0°; 1,18221 bei 20°.

Triäthylester $C_3H_5(CO_2C_2H_5)_3$. Siedep. 295—305°.

Glycerintricarballylsäure $C_9H_{18}O_8$[8]). Durch Erhitzen der Säure mit Glycerin auf 200°.

Trichlorid $C_3H_5(COCl)_3$[9]). Siedep. 140° bei 14 mm.

Tricarballylaminsäure $C_3H_5(CO_2H)_2(CONH_2)$. Aus dem Anhydrid und Ammoniak in ätherischer Lösung[10]). $C_3H_5(CO_2H)(CO_2NH_4)(CONH_2)$.

Triamid $C_3H_5(CONH_2)_3$[11]). Prismen (aus H_2O) vom Schmelzp. 205—207° (unter Zersetzung). Unlöslich in Alkohol.

Anhydrid $C_3H_5(CO_2H)\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Aus der Säure beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder im Vakuum[10]). Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzp. 131—132°. Löslich in H_2O, Alkohol.

Anhydrosäure.[6]) Siedep. 215—225° bei 45 mm.

Chlortricarballylsäuretrimethylester $C_3H_4Cl(CO_2CH_3)_3$[12]). Öl.

Bromtricarballylsäure $C_3H_4Br(CO_2H)_3$. Aus Aconitsäure durch Erhitzen auf 100° mit bei 0° gesättigter HBr[13]). Krystalle (aus Äther). Durch H_2O zersetzlich.

Dibromtricarballylsäureester $C_3H_3Br_2(CO_2H)(CO_2C_2H_5)_2$[14]) und $C_3H_3Br_2(CO_2C_2H_5)_3$[15]).

Aconitsäure.

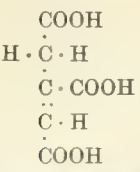
Mol.-Gewicht 174,06.

Zusammensetzung: 41,37% C, 3,48% H, 55,15% O.

$C_6H_6O_6$.

---

[1]) Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 212 [1894].
[2]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 563 [1892]. — Walker, Journ. Chem. Soc. **61**, 707 [1892].
[3]) Fittig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2145 [1897].
[4]) Curtius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 232 [1900].
[5]) Guinochet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, II, 146 [1890].
[6]) Bone u. Sprankling, Journ. Chem. Soc. **81**, 29 [1902].
[7]) Emery, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2922 [1889].
[8]) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 274 [1865].
[9]) Emery, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2921 [1889].
[10]) Emery, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 597 [1891].
[11]) Emery, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2923 [1889].
[12]) Hunaeus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1750 [1876].
[13]) Sabanejew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **8**, 290 [1876].
[14]) Ruhemann u. Allhusen, Journ. Chem. Soc. **65**, 9 [1894].
[15]) Michael u. Tissot, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 342 [1895].



Vorkommen: In Aconitumarten[1]), in Equisetum fluviatile[2]) als Calciumsalz; in den Blättern von Adonis vernalis als Calcium- oder Kaliumsalz[3]); in Achillea Millefolium[4]); im Kraut von Delphinium consolida[5]); im Runkelrübensafte[6]); im Zuckerrohrsafte und Kolonialzucker[7]).

Bildung: Aus Citronensäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot (OH) \cdot C \cdot (COOH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch Erhitzen für sich, auch im Rohr[8]), oder längeres Kochen mit HCl[9]) oder HBr[10]) oder mit HCl im Rohr auf 130—140°[11]); aus Aconitoxalsäuretriäthylester durch alkoholisches Kali[12]); aus γ-Cyanaconitsäureäthylester $CN \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot C \cdot (CO_2C_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ durch Hydrolyse mit sauren Verseifungsmitteln[13]); aus Acetylendicarbonsäurediäthylester und Natriummalonsäurediäthylester[14]); aus Dibromacetobernsteinsäureester durch Erhitzen mit $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$[15]); aus Citrazinamid $H_2N \cdot OC \cdot \overset{CH \cdot C(OH)}{\underset{CH \cdot C(OH)}{\diagdown\diagup}} N$ durch Erhitzen mit KOH auf 150°[16]). Synthese aus Oxalsäure und Malonsäure (Methylocitronensäure)[17]).

Darstellung: Aus Citronensäure durch schnelles Erhitzen, bis der Luftkühler mit öligen Tropfen besetzt ist, Erhitzen des erhaltenen Produktes während einiger Stunden mit H_2O, bis die erkaltende Masse krystallinisch und darauffolgendes Behandeln mit Äther[18]). Aus Citronensäure durch Behandeln mit Mineralsäuren[19]), auch bei höherer Temperatur (140°)[20]). Aus Acetylcitronensäureanhydrid durch alkoholisches Kali[21]) oder Acetylcitronensäuretriäthylester durch Erhitzen auf 250—280°[22]).

Physiologische Eigenschaften: Aconitsaures Calcium geht bei der Gärung mit Käse in Bernsteinsäure über[23]). Ungiftig (2 g subcutan injiziert, Kaninchen).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konstitution[24]). Blättchen vom Schmelzp. 191° (unter Zersetzung). Molekulare Verbrennungswärme 481,319 Cal. Elektrische Leitfähigkeit[25]). Löslich in H_2O (18,6 : 100 H_2O bei 13°), in 80 proz. Alkohol (1 : 2 bei 12°), in Äther (Trennung von Citronensäure). Beim Erhitzen mit H_2O auf 180° oder für sich über 191°

---

[1]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. **65**, 277 [1808]. — Bennerscheidt, Berzelius' Jahresber. **10**, 189 [1831].

[2]) Baup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 293 [1851].

[3]) Linderos, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 365 [1876].

[4]) Zanon, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 21 [1846]. — Hlasiwetz, Jahresber. d. Chemie **1857**, 331.

[5]) Wicke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 98 [1854].

[6]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1650 [1879].

[7]) Parsons, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **4**, 39 [1882]. — Behr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 351 [1877].

[8]) Kämmerer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 269 [1866].

[9]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1856**, 463.

[10]) Mercadante, Jahresber. d. Chemie **1871**, 597.

[11]) Hergt, Jahresber. d. Chemie **1873**, 596.

[12]) Claisen u. Hori, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 120 [1891].

[13]) Rogerson u. Thorpe, Proc. Chem. Soc. **22**, 87 [1906].

[14]) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 21 [1894].

[15]) Conrad, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1007 [1899].

[16]) Ruhemann u. Orton, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1271 [1894].

[17]) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **327**, 228 [1903]. — Anschütz u. Clarke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **306**, 28 [1899].

[18]) Pawolleck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 153 [1875].

[19]) Hentschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 205 [1887].

[20]) Hunaeus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1751 [1876].

[21]) Easterfield u. Sell, Journ. Chem. Soc. **61**, 1007 [1892].

[22]) Anschütz u. Klingemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1954 [1875].

[23]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1850**, 375.

[24]) Ruhemann u. Orton, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3456 [1894].

[25]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 570 [1892]. — Walker, Journ. Chem. Soc. **16**, 770 [1892].

zerfällt die Säure in Itaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$ und CO_2. $KMnO_4$ oxydiert in saurer Lösung zu HCOOH und CO_2 [1]. Natriumamalgam reduziert zu Tricarballylsäure. Verbindet sich bei 100° mit rauchender HBr zu Bromtricarballylsäure und mit HClO zu Chlorcitronensäure.

Salze: [2] $C_6H_4O_6(NH_4)_2$; $C_6H_3O_6(NH_4)_3$, H_2O-löslich beide Salze. — $C_6H_3O_6Li_3 + 2\,H_2O$. — $C_6H_4O_6Na_2 + H_2O$ (?); $C_6H_3O_6Na_3 + H_2O$. — $C_6H_5O_6K$; $C_6H_4O_6K_2 + H_2O$, wasserlösliche Salze; $C_6H_3O_6K_3 + 2\,H_2O$, zerfließlich. — $(C_6H_3O_6)_2Mg_3 + 3\,H_2O$, in H_2O löslich. — $C_6H_4O_6Ca + H_2O$; $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 3\,H_2O$, $+ 6\,H_2O$, in H_2O schwer löslich; eine Lösung der Säure gibt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure). — $(C_6H_3O_6)_2Sr_3 + 3\,H_2O$. — $(C_6H_5O_6)_2Ba$, in H_2O löslich; $(C_6H_3O_6)_2Ba_3$, $+ 3\,H_2O$. — $(C_6H_3O_6)_2Zn_3 + 3\,H_2O$; wird dargestellt im Rohr bei 110—130° aus der Säure und ZnO; in H_2O unlöslich, — $(C_6H_3O_6)_2Cd_3 + 6\,H_2O$, in H_2O wenig löslich. — $(C_6H_3O_6)_2Pb_3 + 3\,H_2O$ (?); $(C_6H_3O_6)_2Pb_3 + 2\,PbO + 2\,H_2O$. — $(C_6H_3O_6)_2Mn + 12\,H_2O$. — $C_6H_4O_6Ni + H_2O$, geht beim Erhitzen über in $(C_6H_3O_6)_2Ni_3 + 6\,H_2O$. — $(C_6H_3O_6)_2Co_3 + 3\,H_2O$, in H_2O lösliches Pulver. — $FeCl_3$ + Aconitsäure wird durch Ammoniak gefällt, Citronensäuregegenwart verhindert die Fällung. — $C_6H_3O_6Ag_3$, in H_2O wenig löslich.

Trimethylester $(H_3CO_2C)H_2C \cdot C(CO_2CH_3) : CH(CO_2CH_3)$. Aus der Säure in Methylalkohol durch HCl [3]. Siedep. 270—271°; 161° bei 14 mm [4].

Triäthylester $(H_5C_2O_2C)CH_2 \cdot C \cdot (CO_2C_2H_5) : CH(CO_2C_2H_5)$. Siedep. 275°; 171° bei 14 mm. Reaktionen [5].

Anhydrid $OC \cdot CH_2 \cdot C(COO) : CH(CO_2H)$ (?). Aus der Säure durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid [6]. Würfel (aus Benzol) vom Schmelzp. 95°. Löslich in Alkohol, Äther.

Chlorid $ClOC \cdot CH_2 \cdot C(COCl) : CH(COCl)$. Aus der Säure + $POCl_3$ durch PCl_5 [7]. Siedep. 155—157° bei 20 mm.

Amid $H_2NOC \cdot CH_2C(CONH_2) : CH(CONH_2)$ [8]. Nadeln (aus H_2O) vom Zersetzungsp. über 260°. Löslich in heißem H_2O, unlöslich in Alkohol, Äther.

---

[1] Perdrix, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 645 [1900].

[2] Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **19**, 148, 152 [1836]. — Crasso, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 60 [1840]. — Baup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 293 [1851]. — Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 180 [1863]. — Guinochet, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 519 [1882].

[3] Hunaeus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1750 [1876].

[4] Anschütz u. Klingemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1954 [1885].

[5] Ruhemann, Journ. Chem. Soc. **69**, 530 [1896].

[6] Easterfield u. Sell, Journ. Chem. Soc. **61**, 1009 [1892].

[7] Michael u. Tissot, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 343 [1895].

[8] Hotter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1078 [1889].

E. Vier- und mehrwertige, dreibasische Säuren (Oxytricarbonsäuren).

Von

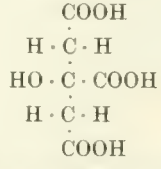
Albrecht Thiele-Berlin.

Citronensäure (Oxytricarballylsäure).

Mol.-Gewicht 192,08.

Zusammensetzung: 37,48% C, 4,21% H, 58,31% O.

$$C_6H_8O_7 + H_2O.$$

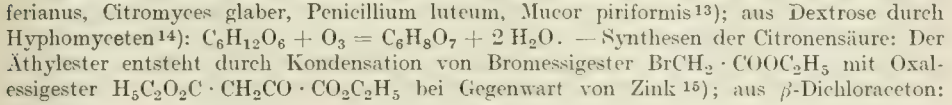


Vorkommen: Die Citronensäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Sie findet sich frei oder neben wenig Äpfelsäure in den Früchten von Citrus medica und Citrus Aurantium, in Vaccinium oxycoccus (Moosbeere)[1], V. macrocarpum (1,4%)[2], Oxycoccus palustris (2—2,8%)[3], in Vaccinium vitis idaea (Preiselbeere)[4], in Drosera intermedia[4], in Tuber cibarium[5], in Leguminosensamen[6], in Lupinensamen[7]; neben Äpfelsäure in den Früchten von Ribes grossularia (Stachelbeere), Ribes rubrum (rote Johannisbeere), Vaccinium Myrtillus (Heidelbeere), Rubus idaeus (Himbeere), Rubus chamaemorus, in größerer Menge im Kraut von Chelidonium majus[8], in der Medicago-Laccase aus Medicago sativa[9]; neben Äpfelsäure und Weinsäure in den Vogelbeeren[10], in Tomaten[11], im Marke der Tamarinden; als Salz (Ca- oder K-Salz) im Tabak, im Liberiakaffee[12], im Milchsaft von Lactuca sativa. Ferner findet sich Citronensäure in der Krappwurzel[13], in den Blättern von Rubia tinctorum[14], in Pilzen[15], in den Eicheln[16], in den unreifen Früchten von Solanum Lycopersicon[17], im

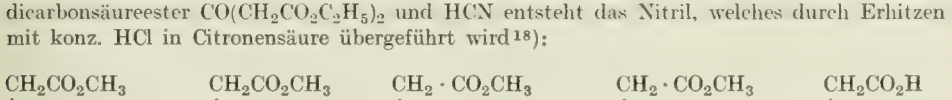
[1]) Scheele 1784. — Asparin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **35**, 811 [1903].
[2]) Ferdinand, Jahresber. d. Agrikulturchemie **1880**, 98.
[3]) Kossowicz, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 273 [1887].
[4]) Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1603 [1879].
[5]) Léfort, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **29**, 190 [1856]; **31**, 440 [1857].
[6]) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 357 [1884].
[7]) Belzung, Journ. de Botan. **5**, 25 [1891].
[8]) Haitinger, Monatshefte f. Chemie **2**, 485 [1881].
[9]) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 1 [1909].
[10]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **5**, 141 [1833].
[11]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 131 [1907].
[12]) Gorter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **372**, 237 [1910].
[13]) Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 322 [1851].
[14]) Willigk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 343 [1852].
[15]) Dessaignes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 120 [1854].
[16]) Braconnot, Jahresber. d. Chemie **1849**, 486.
[17]) Bertagnini, Jahresber. d. Chemie **1855**, 478. — Plummer, Jahresber. d. Chemie **1860**, 562.

Frühlingssaft des Weinstocks neben Weinsäure[1]), in der Zuckerrübe[2]) (als Calciumsalz)[3]), im Zuckerrohr[4]), im Safte der Zuckerhirze (als Magnesiumsalz)[5]), im Saturationsschlamm neben Oxalsäure[6]), in Fruchtsäften[7]) und im Wein[8]). — In der normalen Kuh-, Ziegen- und Stutenmilch [0,9—1,0 g[9]), 1,0—1,5 g[10]), 0,6—0,8 g[11]) in 1 l]. In der Frauenmilch[10]). Im Käse[12]).

Bildung: Durch die Citronensäuregärung der Kohlehydrate durch Citromyces Pfefferianus, Citromyces glaber, Penicillium luteum, Mucor piriformis[13]); aus Dextrose durch Hyphomyceten[14]): $C_6H_{12}O_6 + O_3 = C_6H_8O_7 + 2\,H_2O$. — Synthesen der Citronensäure: Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Bromessigester $BrCH_2 \cdot COOC_2H_5$ mit Oxalessigester $H_5C_2O_2C \cdot CH_2CO \cdot CO_2C_2H_5$ bei Gegenwart von Zink[15]); aus β-Dichloraceton:



das Nitril, welches dann durch HCl verseift wird, entsteht beim Kochen von dichloroxyisobuttersaurem Natrium mit KCN[16]); der Triäthylester entsteht durch Kondensation von Äthylbromacetat $BrCH_2 \cdot COOC_2H_5$ mit Oxalsäurediäthylester $(COOC_2H_5)_2$[17]); aus Acetondicarbonsäureester $CO(CH_2CO_2C_2H_5)_2$ und HCN entsteht das Nitril, welches durch Erhitzen mit konz. HCl in Citronensäure übergeführt wird[18]):



Darstellung: Durch Gärung von Citronensaft, Zusatz von Kalk (oder Magnesia), kochendheiße Filtration und Zerlegung des Calciumsalzes mittels H_2SO_4[19]); Ausbeute aus Citronen 5—6%, roten Johannisbeeren 1%[20]), Preiselbeeren 1—1,2%[21]), aus 1 l unreifen Maulbeeren 26—27 g[22]). Durch Citronensäuregärung des Zuckers unter Zusatz von Kreide; Ausbeute: 50% des Zuckers werden in Citronensäure übergeführt[23]). Trennung der Citronensäure von der Äpfelsäure über das unlösliche, saure citronensaure Chininsalz[24]); Trennung über die

---

[1]) Wittstein, Jahresber. d. Chemie **1857**, 520.

[2]) Behr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 351 [1877]. — Michaelis, Jahresber. d. Chemie **1851**, 394.

[3]) Schrader, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **121**, 370.

[4]) Shorey, Justs botan. Jahresber. **1894**, I, 442.

[5]) Carr, Chem. Centralbl. **1893**, II, 499.

[6]) Andrlik, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **24**, 645 [1900].

[7]) Kunz u. Adam, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins **44**, 243 [1906].

[8]) Hubert, Annales de Chim. analyt. appl. **13**, 139 [1908]. — Astruc, Annales de Chim. analyt. appl. **13**, 224 [1908].

[9]) Henkel, Malys Jahresber. d. Tierchemie **1889**, 94.

[10]) Scheibe, Landw. Versuchsstationen **39**, 143 [1891].

[11]) Vaudin, Annales de l'Inst. Pasteur **8**, 502 [1894].

[12]) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 485 [1904].

[13]) Wehmer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 728 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 448 [1894]; Chem.-Ztg. **21**, 1022 [1897]. — Buchner u. Wüstenfeld, Biochem. Zeitschr. **17**, 395 [1909].

[14]) Wehmer, Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. Berlin **1893**, 519.

[15]) Lawrence, Journ. Chem. Soc. **71**, 457 [1897].

[16]) Grimaux u. Adam, Bulletin de la Soc. chim. **36**, 21 [1881].

[17]) Ferrario, Gazzetta chimica ital. **38**, II, 99 [1908].

[18]) Dünschmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 151 [1891].

[19]) Perret, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 42 [1866].

[20]) Tilloy, Berzelius' Jahresber. **8**, 245 [1829].

[21]) Graeger, Jahresber. d. Chemie **1873**, 590.

[22]) Wright u. Peterson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 152 [1878].

[23]) Wehmer, Chem.-Ztg. **21**, 1022 [1897]; **33**, 1281 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1748.

[24]) Lindet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1162 [1896].

Bariumsalze[1]). Trennung von der Weinsäure, indem diese in Weinstein übergeführt wird, welcher aus essigsaurer, alkoholischer Lösung ausfällt[2]).

Nachweis: Durch 6stündiges Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak im Rohr auf 110—120°, das Reaktionsprodukt wird nach einigen Stunden blau und nach Tagen grün am Tageslicht[3]). Nachweis durch Oxydation zu Aceton mittels $KMnO_4$[4]) oder zu Acetondicarbonsäure, Ketonfärbung[5]) oder Überführung in ihr Quecksilbersalz:

$$\begin{matrix} CH_2-CO\cdot O \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2-CO\cdot O \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup Hg$$ [6]);

Jodoformreaktion[7]). Die Säure gibt in schwefelsaurer Lösung mit β-Naphtol Blaufärbung, die beim Erhitzen nicht in Grün übergeht (Unterschied von Weinsäure)[8]). $FeCl_3$ als Reagens auf Citronensäure[9]). Zum Nachweis der Citronensäure neben Weinsäure sind am geeignetsten die Methoden[10]) von Denigès[6]), ev. Modifikation von v. Spindler[11]) und von Mann[3]). Salze: Charakteristisches Bariumsalz $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 3^1/_2 H_2O$[12]); das Calciumsalz ist löslich in Salmiak, wird durch Kochen unlöslich; das Bleisalz (durch Bleizucker gefällt) ist in Ammoniak löslich; die sauren Kaliumsalze sind in H_2O leicht löslich (Unterschied von Weinsäure). Nachweis in Früchten und Gemüsen[13]), in der Milch[14]), im Wein[15]), in Fruchtsäften[16]). Nachweis von Weinsäure in Citronensäure[17]). Prüfung auf Reinheit der Citronensäure[18]).

Quantitative Bestimmung: Bestimmung der Säure (bei Abwesenheit anderer Säuren) durch Fällung aus alkoholischer Lösung als Bariumsalz[19]). Die Bestimmung als Calciumsalz auch bei Abwesenheit anderer organischer Säuren ist ungenau[20]). Bestimmung nach Jörgensen bei Anwesenheit von Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure[21]). Bestimmung in der Milch[22]), in Handelscitraten[23]), im Citronensaft (als Ca-Salz)[24]). Bestimmung der bei der Oxydation zu Aceton (mittels $KMnO_4$) abgespaltenen CO_2[25]).

[1]) Broeksmit, Pharmaceutisch Weekblad **42**, 637 [1905].
[2]) Fleischer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **13**, 328 [1874].
[3]) Sabanin, u. Laskowsky, Zeitschr. f. analyt. Chemie **17**, 74 [1878]. — Mann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 202 [1885].
[4]) Stahre, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 195 [1897].
[5]) Merk, Pharmaz. Ztg. **1903**, 894.
[6]) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 680 [1899]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **18**, 382, 413 [1899].
[7]) Broeksmit, Pharmaceutisch Weekblad **41**, 401 [1904]; **42**, 637 [1905].
[8]) Pinerua, Chem. News **75**, 61 [1897]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 291 [1897].
[9]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **241**, 479 [1903].
[10]) Paris, Stazioni sperim. agrarie ital. **33**, 486 [1900].
[11]) v. Spindler, Chem.-Ztg. **28**, 15 [1904].
[12]) Kämmerer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **8**, 298 [1869].
[13]) Albahary, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1232 [1907].
[14]) Denigès, Pharmaz. Centralhalle **39**, 396 [1898]. — Wöhlk, Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 77 [1902].
[15]) Kunz, Chem. Centralbl. **1899**, II, 733. — Mößlinger, Chem. Centralbl. **1899**, I, 549. — Schindler, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österr. **5**, 1053 [1902]. — Devarda, Chem.-Ztg. **1904**, Nr. 13. — Robin, Annales de Chim. analyt. appl. **9**, 453 [1904]. — Krug, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **11**, 155, 394 [1906]. — Favrel, Annales de Chim. analyt. appl. **13**, 177 [1908].
[16]) Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 241 [1907]. — Hempel u. Friedrich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **12**, 725 [1906]. — Ulpiani, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 517 [1906].
[17]) v. Spindler, Chem.-Ztg. **28**, 15 [1904].
[18]) Pusch, Archiv d. Pharmazie **222**, 316 [1884]. — Hill, Pharmac. Journ. [4] **30**, 245 [1910].
[19]) Creuse, Jahresber. d. Chemie **1873**, 970.
[20]) v. Spindler, Chem.-Ztg. **27**, 1263 [1903].
[21]) Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 241 [1907]; **17**, 396 [1909].
[22]) Scheibe, Landw. Versuchsstationen **39**, 153 [1891]. — Denigès, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 197 [1902]. — Beau, Revue génér. du lait **3**, 385 [1904].
[23]) Olivieri, Gazzetta chimica ital. **32**, II, 138 [1902].
[24]) Gadais, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 287 [1909].
[25]) Weijer, Pharmaceutisch Weekblad **46**, 990 [1909].

Physiologische Eigenschaften: Über die Citronensäuregärung und -gärungspilze[1]) (vgl. „Bildung"). Die Bildung der Citronensäure durch Citromyces aus Kohlehydraten geschieht wahrscheinlich sowohl direkt, als auch durch proteolytischen Zerfall von Eiweißkörpern des Protoplasmas[2]); als Eiweißabbauprodukt von alten Zellen[3]). Die Säure bildet sich durch Citromyces nicht nur bei Mangel an N-haltigem Material, sondern auch beim Fehlen von Fe, P, Zn, K[4]). Citronensäure kann durch Hefen assimiliert werden[5]); die Gärfähigkeit der Hefe wird durch 0,2—0,4 proz. Lösung etwas verzögert[6]); Mycodermen greifen die Säure stark an[7]), ebenso Rhabarberpilze (Torulen)[8]); die sie bildenden Pilze zersetzen die Säure auch wieder (Wehmer); Citronensäure als Nährstoff für Saccharomyces Zopfii[9]) und andere Hefen[10]), für Schimmelpilze[11]), für Actinomyces odorifer[12]); als Stickstoffquelle für Pilze bei Gegenwart von Ammoniumnitrat[13]); als Nährstoff für Bakterien[14]), für Harnsäurebakterien[15]), für Denitrifikationsbakterien[16]). Bierhefe vergärt Calciumcitrat zu Buttersäure, Essigsäure, CO_2 und H[17]); bei der Gärung mit faulem Käse wird Essigsäure, CO_2, H[18]) und mit Mandelkleienauszug Essigsäure und CO_2[19]) gebildet; in Berührung mit Heuwaschwasser und $CaCO_3$ entsteht aus Calciumcitrat Äthylalkohol, Essigsäure und wenig Bernsteinsäure[20]); Natriumcitrat wird durch faulende Fleischflüssigkeit zu Bernsteinsäure und Essigsäure abgebaut[21]), auch zu Buttersäure und CO_2[22]). Überführung in Milchsäure durch Sproß- und Schimmelpilze[23]). Einfluß der Citronensäure auf die Farbstoffbildung fluorescierender Bakterien[24]).

Citronensäure findet sich als normaler Bestandteil des tierischen Organismus in der Kuh-, Ziegen-, Stuten- und Frauenmilch (vgl. „Vorkommen"); die Mengen wechseln nach der Tierart und stehen in bestimmtem Verhältnis zum Phosphorgehalt[25]); beim Erhitzen nimmt der Citronensäuregehalt der Milch ab[26]). Die Säure stammt weder aus der Nahrung noch von der Cellulosegärung, sondern ist direkt ein Produkt der Milchdrüse[27]). Vom tierischen Organismus wird die Citronensäure verbrannt; größere Dosen werden vom menschlichen Organismus weniger verbrannt als solche der Weinsäure, aber besser als die der Oxalsäure (Moroschini, Wöhler)[28]). In ihrer toxischen Wirkung ist sie der Oxalsäure ähnlich, auch bei ihr beruht diese wahrscheinlich auf ihrer Affinität zu Kalksalzen[29]). Verminderung der

---

[1]) Herzog u. Polotzky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 125 [1909]. — Wehmer, Chem.-Ztg. **21**, 1022 [1897]; **33**, 1281 [1909]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **11**, 333 [1893].

[2]) Wüstenfeld, Diss. Berlin 1908.

[3]) Mazé u. Perrier, Annales de l'Inst. Pasteur **18**, 553 [1904]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 311 [1904].

[4]) Mazé, Annales de l'Inst. Pasteur **23**, 830 [1909].

[5]) Laurent, Annales de la Soc. Belge de Microscopie **14**, 29 [1890].

[6]) Kayser, Annales de l'Inst. Pasteur **10**, 51 [1896]. — Behrens, Wochenschr. f. Brauerei **13**, 802 [1896].

[7]) Meißner, Württemb. Wochenbl. f. Landw. **1901**, 755.

[8]) Bail, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **8**, 567 [1902].

[9]) Artari, Abhandl. d. Naturf.-Gesellschaft Halle **21**, 113 [1897].

[10]) v. Schukow, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **2**, 601 [1896].

[11]) Wehmer, Botan. Ztg. **49**, 233 [1891]. — Went, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **7**, 544 [1901].

[12]) Salzmann, Diss. Königsberg 1902.

[13]) v. Nägeli, Untersuchungen über niedere Pilze. München-Leipzig 1882. S. 67.

[14]) Maaßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 390 [1895].

[15]) Beijerinck, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **6**, 193 [1900].

[16]) Jensen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **5**, 716 [1899].

[17]) Personne, Jahresber. d. Chemie **1853**, 414.

[18]) How, Jahresber. d. Chemie **1852**, 469. — Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 1 [1878].

[19]) Buchner, Jahresber. d. Chemie **1851**, 376.

[20]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1896 [1878].

[21]) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 42 [1878]; **12**, 1890 [1879].

[22]) Phipson, Jahresber. d. Chemie **1862**, 312.

[23]) Meißner, Bericht d. Königl. Württemb. Weinbau-Versuchsanstalt Weinsberg **1904**, 69.

[24]) Jordan, Botan. Gazette **27**, 19 [1899].

[25]) Vaudin, Malys Jahresber. d. Tierchemie **27**, 260 [1898].

[26]) Dieudonné, Malys Jahresber. d. Tierchemie **33**, 313 [1904].

[27]) Scheibe, Landw. Versuchsstationen **39**, 143 [1891].

[28]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. S. 113.

[29]) v. Vietinghoff-Scheel, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **10**, 145 [1902].

Harnstoffausscheidung und Acidität des Harns durch Citronensäure (per os), sie ruft also eine Verminderung der Verbrennung, hauptsächlich der Eiweißstoffe, im Organismus hervor[1]). Ferner tritt eine reduzierende Substanz bei Citronensäurevergiftung im Harn (Mensch) auf, die kein Zucker ist; bei Kaninchen (per os) treten keine Ketoverbindungen (Aceton usw.) im Harn auf[2]). Das Natriumsalz (Kaninchen per os oder injiziert) ruft Darmperistaltik hervor[3]). Beim Frosch tritt nach vorübergehendem Erregungszustande Herzlähmung ein[4]). Einfluß des Natriumcitrats auf die Blut- und Caseingerinnung[5])[6]); Einfluß auf den Zellstoffwechsel[7]). Steigerung der Sauerstoffaufnahme der Tiergewebe durch Citronensäure[8]); isolierte Tiergewebe oxydieren die Säure zu $CO_2 - H_2O$ wie der lebende Organismus[9]). Das phagocytäre Vermögen der Pferdeblutleukocyten bleibt durch Behandlung der Leukocyten mit 0,2proz. Natriumcitrat-Natriumchloridlösung intakt[10]). Trinatriumcitrat hemmt die spezifische Wirkung des Calciumions auf das durchblutete Herz[11]). Citronensäure als Ersatzmittel für HCl bei Subaciden[12]). Als Gichtmittel — dessen Wert aber sehr zweifelhaft[13]) — wurde „Citarin", anhydromethylencitronensaures Natrium in die Therapie eingeführt[14]). Natriumcitrat ist eine antiketogene Substanz[15]). Citronensäure als Konservierungsmittel[16]), das Natriumsalz wirkt nicht antiseptisch[17]); „Itrol", Argentum citricum, als Antisepticum[18]). Verschiedene Resistenz von Pflanzenwurzeln gegen eine 0,1—0,01 proz. Citronensäurelösung[19]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen (aus Wasser + H_2O) vom Schmelzp. 153 (bei 130 H_2O-frei). Spez. Gewicht 1,542; 1,553. Molekularbrechungsvermögen 67,11. Molekulare Verbrennungswärme (+ H_2O) 472,6 Cal., (H_2O-frei) 474,6 Cal. Lösungs- und Neutralisationswärme[20]). Elektrische Leitfähigkeit[21]). Molekularrefraktion[22]). Einwirkung auf die photographische Platte[23]). Optisch inaktiv. Alkalibindungsvermögen[24]). Löslich in H_2O (1 : $^3/_4$ H_2O), spez. Gewicht[25]), Siedepunkte[26]) der Lösungen; die wasserfreie Säure krystallisiert aus kaltem H_2O wasserfrei. Löslich in Alkohol (76 : 100 abs.; 53 : 100 90proz. bei 15°), in Äther (9 kryst. Säure : 100).

Beim Erhitzen liefert die Säure stechend riechende Dämpfe. Bei 175° geht sie unter H_2O-Abspaltung in Aconitsäure über, bei der trocknen Destillation in Citraconsäure, Itaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$ und CO_2; bei der Destillation mit Kalk liefert das Natriumsalz Propionaldehyd oder Aceton[27]); letztes entsteht auch aus einer mit 1% Ur_2O_3 versetzten 5proz.

[1]) Schmitt, Malys Jahresber. d. Tierchemie **32**, 662 [1903].
[2]) Sabbatani, Chem. Centralbl. **1899**, II, 23.
[3]) Auer, Amer. Journ. of Physiol. **17**, 15 [1906].
[4]) Januschke, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 363 [1909]. — Busquet u. Pachon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **66**, 247, 285 [1909].
[5]) v. Vietinghoff-Scheel, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. **10**, 145 [1902].
[6]) Wright, Journ. of Pathol. and Bacteriol. **1893**, 434. — Mac Callum, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 101 [1903].
[7]) Demoor, Malys Jahresber. d. Tierchemie **39**, 555, 1230 [1910].
[8]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **30**, 172 [1910].
[9]) Batelli u. Stern, Biochem. Zeitschr. **31**, 478 [1911].
[10]) Hekma, Biochem. Zeitschr. **11**, 177 [1908].
[11]) Busquet u. Pachon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 575 [1909].
[12]) Roemheld, Therapie d. Gegenwart **51**, 285 [1910].
[13]) Brugsch, Therapie d. Gegenwart **1905**, Nr. 12.
[14]) Leibholz, Deutsche med. Wochenschr. **1903**, Nr. 39. — Berendes, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 374 [1903].
[15]) Lichtwitz, Therapeut. Monatshefte **25**, 81 [1911].
[16]) d'Amélio, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **85**, 531 [1877].
[17]) Schulz, Deutsche med. Wochenschr. **1883**, 398.
[18]) Crédé, Centralbl. f. Chir. **43** [1896].
[19]) Aso, Flora **100**, 311 [1910].
[20]) Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 214 [1894].
[21]) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 568 [1892]. — Walker, Journ. Chem. Soc. **61**, 708 [1892]. — Charters, Journ. of physical. Chemie **9**, 110 [1905].
[22]) Gladstone u. Hilbert, Journ. Chem. Soc. **71**, 824 [1897].
[23]) Strong, Amer. Chem. Journ. **42**, 147 [1909].
[24]) Degener, Chem. Centralbl. **1897**, II, 936.
[25]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 190 [1860]. — Gerlach, Jahresber. d. Chemie **1859**, 44.
[26]) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 467 [1887]; Jahresber. d. Chemie **1859**, 48.
[27]) Freyde, Monatshefte f. Chemie **4**, 151 [1883].

wässerigen Citronensäurelösung durch Sonnenlicht[1]). Beim Erhitzen mit H_2O oder verdünnter H_2SO_4 auf höhere Temperaturen (160°, 170°) entstehen neben H_2O und CO_2 Itaconsäure oder Aconitsäure[2]); auch durch HCl beim Kochen oder im Rohr bei 140—150° entsteht Aconitsäure, bei 190—200° Diconsäure $C_9H_{10}O_6$ neben CO_2 und CO; Einwirkung von HBr (Siedep. 126°) bildet gleichfalls Aconitsäure, HJ daneben auch Citraconsäure[3]). 20 proz. Citronensäurelösung führt durch 30stündiges Kochen Maltose in Glucose über[4]).

Beim Erwärmen von Citronensäure mit konz. H_2SO_4 (1 : 2) auf dem Wasserbade entsteht Acetondicarbonsäure $CO:(CH_2CO_2H)_2$ und Ameisensäure, bei längerem Erwärmen Aceton, $CO_2 + CO$, und eine Säure $C_5H_8SO_5$[5]). Beim Erhitzen mit sirupdicker H_3PO_4 entweicht $CO_2 + CO$. Konz. HNO_3 oxydiert zu Oxalsäure; durch rauchende HNO_3 + konz. H_2SO_4 (1 : 2) entsteht Nitrocitronensäure (NO_3, $CO_2H)C(CH_2CO_2H)_2$[6]). $KMnO_4$ oxydiert in saurer Lösung zu Ameisensäure und CO_2[7]), sonst zu Acetondicarbonsäure und weiter zu Oxalsäure[8]). $MnO_2 + H_2SO_4$ oxydiert zu Aceton und CO_2. Chlor wirkt unter Bildung von Perchloraceton C_3Cl_6O auf die Säure ein, aus dem Natriumsalz entsteht außerdem Chloroform. Brom wirkt im Sonnenlicht oder bei 100° nicht ein, aus wässeriger Kaliumcitratlösung bildet es Pentabromaceton; PCl_5 bildet aus der Säure das Chlorid $C_6H_8O_6Cl_2$. Einwirkung von $POCl_3$[9]). Durch die Kalischmelze entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Natrium wirkt auf eine alkoholische Säurelösung nicht ein. Mentholester[10]). Anilinverbindungen[11]).

Salze:[12]) Die Citronensäure bildet drei Reihen von Salzen (Citrate). Über optisch aktive Ammonium- und Natriumsalze[13]). Acidität der sauren Salze[14]). Einfluß der citronensauren Salze auf die Fällung von Metalloxyden[15]). — $C_6H_7O_7NH_4$; $C_6H_6O_7(NH_4)_2$; $C_6H_5O_7(NH_4)_3 + H_2O$. — $C_6H_7O_7Na$, $+ H_2O$; $C_6H_6O_7Na_2 + H_2O$, $+ 2^1/_2 H_2O$; $C_6H_5O_7Na_3 + 5^1/_2 H_2O$, $+ 3 H_2O$, in H_2O löslich, in Alkohol schwer löslich. — $C_6H_7O_7K$, $+ 2 H_2O$; $C_6H_6O_7K_2$; $C_6H_5O_7K_3 + H_2O$, bildet Ammonium- und Natriumdoppelsalze. — $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + 14 H_2O$ (bei 210° H_2O-frei), löslich in H_2O, Abführmittel; $(C_6H_4O_7)_5H_2Mg_{11} + 13 H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Mg + 2 H_2O$. — $C_6H_6O_7Ca + H_2O$, $+ 4 H_2O$; $(C_6H_7O_7)_2Ca + 3 H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4 H_2O$ (bei 130° $+ 2 H_2O$, bei 185° H_2O-frei), wird dargestellt aus den Alkalisalzen durch $CaCl_2$, aus der freien Säure durch Kochen mit überschüssigem Kalkwasser, das Salz löst sich beim Erkalten zum Teil; $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 7 H_2O$. — $C_6H_6O_7Sr + H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2Sr_3 + 5 H_2O$. — $(C_6H_6O_7)_2Ba_2 + (C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 7 H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 7 H_2O$, $+ 5 H_2O$, geht durch längeres Erhitzen mit Bariumacetat auf dem Wasserbade über in $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 3^1/_2 H_2O$, dessen Krystallform charakteristisch ist[16]). — $(C_6H_6O_7)_2Zn_2 + (C_6H_5O_7)_2Zn_3 + 2 H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2Zn_3 + 2 H_2O$, in H_2O schwer löslich; $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Zn$. — $(C_6H_5O_7)_2Cd_3$, $+ 10 H_2O$, $+ 5 H_2O$ aus heißer Lösung; $(C_6H_4O_7)_5H_2Cd_9 + 18 H_2O$, $+ 27 H_2O$. — $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Hg$. — $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4(OH)Al$. — $C_6H_5O_7La + 3^1/_2 H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2La_2 + 7 H_2O$. — $C_6H_5O_7Tl$. — $C_6H_5O_7Ce + 3^1/_2 H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2Ce_2 + H_2O$. — $C_6H_5O_7Sm + 6 H_2O$. — $C_6H_5O_7Pr$[17]). — $(C_6H_5O_7)_2Y_2 + 5 H_2O$. — $(C_6H_6O_7K)_2TiO + H_2O$[18]). — $(C_6H_5O_7)Zr_2$

---

[1]) Seekamp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 374 [1894].
[2]) Pawolleck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 152 [1875].
[3]) Kämmerer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 269 [1866].
[4]) Pieraerts, Bulletin de l'Assoc. des Chimistes **26**, 562 [1909].
[5]) v. Pechmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 151 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2542 [1884].
[6]) Champion u. Pellet, Bulletin de la Soc. chim. **24**, 448 [1875].
[7]) Perdrix, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 645 [1900].
[8]) Wöhlk, Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 77 [1902]. — Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 32 [1900]. — Fleischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 353 [1872].
[9]) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 360 [1874].
[10]) Zelikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **34**, 721 [1902]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1374 [1904].
[11]) Bertram, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1615 [1905].
[12]) Heldt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 157 [1843]. — Kämmerer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 294 [1868]; **170**, 176 [1873]. — Landrin, Annales de Chim. et de Phys. [5] **25**, 245 [1882]. — Heusser, Jahresber. d. Chemie **1853**, 412.
[13]) Schiavon, Gazzetta chimica ital. **31**, I, 536 [1901].
[14]) Smith, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 193 [1898].
[15]) Spiller, Jahresber. d. Chemie **1857**, 569. — Lebaigue, Jahresber. d. Chemie **1864**, 689.
[16]) Kämmerer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **8**, 298 [1869].
[17]) Baskerville u. Turrentine, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 46 [1904].
[18]) Henderson, Journ. Chem. Soc. **75**, 557 [1899].

$(NH_4)_3$ [1]). — $C_6H_5O_7Th(OH)$ [2]). — $(C_6H_6O_7NH_4)_2SnO + 1/2\ H_2O$. — $C_6H_6O_7Pb + H_2O$, in H_2O löslich; $(C_6H_5O_7)_2Pb_3$. — H_2O, — $3\ H_2O$; $C_6H_4O_7Pb_2$ [3]), $+ 2\ H_2O$, $+ H_2O$ bei 100°; $(C_6H_5O_7)_2Pb_3 + 2\ PbO - 3\ H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2Pb_3 \cdot PbO$ [4]). — Arsenalkalidoppelsalze [5]). — Antimonalkalidoppelsalze [5]) [6]). — $C_6H_5O_7Bi$ [7]). — $C_6H_6O_7Mn + H_2O$, $+ 1/2\ H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2Mn_3 - 9\ H_2O$; $(C_6H_4O_7)_3H_2Mn_5 - 15\ H_2O$; $(C_6H_4O_7)_4H_2Mn_7 - 18\ H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Mn$. — $C_6H_6O_7Fe + H_2O$ [8]); $C_6H_5O_7Fe + 1\,1/2\ H_2O$, $+ 3\ H_2O$, wird dargestellt durch Lösen von Eisenoxydhydrat in Citronensäure [9]), wird in der Medizin verwendet; $(C_6H_5O_7)_6 - 7\ Fe(OH)_3 - 9\ H_2O$; $(C_3H_4O)_3Fe(CO_2)_3Fe(CO_2K)_6$; Eisenammoniumcitrate [10]) (Schiff, Rother, Landrin). — $(C_6H_5O_7)_2Co_3 - 14\ H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Co + 4\ H_2O$. — $(C_6H_5O_7)_2Ni_3 - 14\ H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Ni + 4\ H_2O$. — Cu-Citrate [11]); $C_6H_4O_7Cu_2 - 2\,1/2\ H_2O$, $- 2\ H_2O$ bei 100°, H_2O-frei bei 150°; $(C_6H_4O_7)_3H_2Cu_5 - 15\ H_2O$; $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Cu - 2\ H_2O$. — $C_6H_6O_7Ag_2$; $C_6H_5O_7Ag_3$ [12]); $C_6H_5O_7Ag_3 + NH_3 + 1\,1/2\ H_2O$ [13]); $C_6H_4O_7CaAg_2$. — Molybdäncitronensäure Salze [14]). — Salze der Wolframcitronensäure [14]). — Borcitronensäure $C_{12}H_{15}(BoO)O_{14} + H_2O$ und Salze [15]). — Aromatische Citrate [16]).

Derivate: **Methylester** $(HO_2C)CH_2 \cdot C \cdot (OH)(COOH) \cdot CH_2(CO_2CH_3)$. Aus Citronensäure in Methylalkohol durch HCl-Gas, es entstehen Mono-di-trimethylester [17]). Das Calciumsalz ist in H_2O löslich, in Alkohol unlöslich [18]).

Dimethylester $(H_3CO_2C)CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2CH_3)$ [17]) [18]). Schmelzp. 125 bis 126° [19]). In H_2O wenig löslich. Das Ca-Salz ist in Alkohol löslich.

Trimethylester $(H_3CO_2C)CH_2C(OH)(CO_2CH_3)CH_2(CO_2CH_3)$ [17]). Schmelzp. 78,5—79°. Siedep. 283—287°; 176° bei 16 mm. Zersetzlich durch heißes H_2O.

Äthylester $(HO_2C)CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)CH_2(CO_2C_2H_5)$. Aus dem Triäthylester durch Natriumamalgam [20]); aus Citronensäure und Essigäther [21]). Krystalle oder Öl [22]). Löslich in H_2O, Alkohol, Äther. Salze [20]) [21]).

Diäthylester $(C_2H_5O_2C)CH_2C(OH)(CO_2H)CH_2(CO_2C_2H_5)$ [20]). — $C_{10}H_{15}O_7Na$, zerfließlich.

Triäthylester $(H_5C_2O_2C)CH_2C(OH)(CO_2C_2H_5)CH_2(CO_2C_2H_5)$. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl [23]) oder durch Erwärmen der Säure mit Alkohol und H_2SO_4 [24]). Öl vom Siedep. 294°; 185° bei 17 mm.

Tetraäthylester $(H_5C_2O_2C)CH_2C(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)CH_2(CO_2C_2H_5)$. Aus dem Triäthylester durch Natrium und C_2H_5J (Conen). Siedep. 237—238° bei 145—150 mm. In H_2O wenig löslich. Wird verseift durch alkoholisches Kali.

[1]) Harris, Amer. Chem. Journ. **20**, 871 [1898].
[2]) Haber, Monatshefte f. Chemie **18**, 695 [1897].
[3]) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 179 [1863].
[4]) Krug, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 180 [1863].
[5]) Henderson, Journ. Chem. Soc. **67**, 1034 [1895].
[6]) Thaulow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 334 [1838].
[7]) Rother, Jahresber. d. Chemie **1876**, 564. — Bartlett, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 350. — Cavazzi, Gazzetta chimica ital. **14**, 289 [1884]. — Telle, Archiv d. Pharmazie **246**, 484 [1908].
[8]) Siboni, Bolletino Chim. Farmac. **44**, 625 [1905].
[9]) Rieckher, Jahresber. d. Chemie **1873**, 594. — Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 147 [1863].
[10]) Martinotti u. Cornelio, Bolletino Chim. Farmac. **40**, 445, 481 [1901].
[11]) Pickering, Journ. Chem. Soc. **97**, 1837 [1910].
[12]) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **26**, 118 [1838]. — Reychler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2263 [1884].
[13]) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 18 [1856].
[14]) Henderson, Journ. Chem. Soc. **75**, 546 [1899].
[15]) Scheibe, Jahresber. d. Chemie **1879**, 664.
[16]) Anselmino, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 151 [1903].
[17]) Evre, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 325 [1846].
[18]) Demondesir, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 302 [1851].
[19]) Schroeter u. Schmitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2085 [1902].
[20]) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 867 [1875].
[21]) Kreitmair, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 737 [1875].
[22]) Petriew u. Eghis, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **7**, 159 [1875].
[23]) Heldt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 195 [1843]. — Pehal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 67 [1856]. — Conen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1653 [1879].
[24]) Malaguti, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **21**, 267 [1837].

Citronensaure Glycerine aus Citronensäure und Glycerin bei höherer Temperatur (bis 170°)[1], bei niederer Temperatur entsteht Glycerincitronensäure[2]).

Methylencitronensäure $CH_2 \begin{matrix} OC:(CH_2CO_2H)_2 \\ O \cdot CO \end{matrix}$. Aus der Säure und CH_2O bei Gegenwart von HCl[3]). Schmelzp. 208°. — Das Hexamethylentetraminsalz („Neu-Urotropin", „Helmitol") wurde in die Therapie eingeführt als Blasendesinficiens.

Glykosecitronensäure $C_{21}H_{28}O_{23}$. Aus den Komponenten bei 120°[4]).

Acetylcitronensäure $(HO_2C)CH_2 \cdot C(OOCCH_3)(CO_2H)CH_2(CO_2H)$. Aus dem Anhydrid beim Auflösen in H_2O[5]). Schmelzp. 138—140°. Löslich in H_2O. — Ester[6]). — Anhydrid aus Citronensäure und Acetylchlorid[7]). Prismen (aus Chloroform-Aceton) vom Schmelzp. 115°; 121°. Löslich in Äther, schwer in Benzol; zerfällt bei der Vakuumdestillation.

Chlorid $C_9H_8O_6Cl_2$. Aus der Säure durch PCl_5[8]). Zerfällt an feuchter Luft in Säure und HCl.

Citromonaminsäure $(HO_2C)CH_2C(OH)(CO_2H)CH_2(CONH_2)$. Aus dem Trimethylester der Citronensäure durch wässeriges Ammoniak[9]). Schmelzp. 138°. Löslich in H_2O, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther.

Diaminsäure $(H_2NOC)CH_2C(OH)(CO_2H)CH_2(CONH_2)$[9]). Schmelzp. 158°.

Citramid $(H_2NOC)CH_2C(OH)(CONH_2)CH_2(CONH_2)$[9]). Schmelzp. 210—215° (bräunt sich bereits von 200° ab). Löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol, Äther. Geht beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder HCl in Citrazinsäure $C \begin{matrix} CH:C(OH) \\ CH \cdot C(OH) \end{matrix} N$ über[10]).

Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$. Aus Aconitsäure durch HClO[11]). Unbeständiger Sirup.

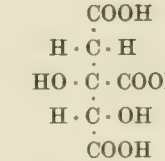
Methyläthercitronensäure $(HO_2C)CH_2C(OCH_3)(CO_2H)CH_2(CO_2H)$[12]). Krystalle (aus Eisessig) vom Schmelzp. 176—178° (unter Zersetzung). Löslich in H_2O oder Alkohol, unlöslich in Benzol.

Oxycitronensäure.

Mol.-Gewicht 208,08.

Zusammensetzung: 34,60% C, 3,88% H, 61,52% O.

$C_6H_8O_8$.



Vorkommen: Im Runkelrübensaft[13]).

Bildung: Aus Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$ durch Kochen mit $Ca(OH)_2$[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Allmählich zu Nadeln erstarrender Sirup. Optisch inaktiv. Leicht löslich in H_2O, Alkohol, Äther.

---

[1]) Bemmelen, Jahresber. d. Chemie **1856**, 603. — Lourenço, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 313 [1863].

[2]) Bemmelen, Jahresber. d. Chemie **1858**, 434.

[3]) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), D. R. P. 129 255 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 299, 738; **1908**, I, 1589.

[4]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **54**, 81 [1858].

[5]) Easterfield u. Jell, Journ. Chem. Soc. **61**, 1005 [1892].

[6]) Hunaeus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1750 [1876]. — Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 192 [1864]. — Anschütz u. Klingemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1954 [1885].

[7]) Klingemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 984 [1889]. — Easterfield u. Sell, Journ. Chem. Soc. **61**, 1003 [1892].

[8]) Skinner u. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. **55**, 236 [1889]

[9]) Behrmann u. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2686 [1884].

[10]) Schneider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 670 [1888].

[11]) Pawolleck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 155 [1875].

[12]) Anschütz u. Clarke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **306**, 34 [1899].

[13]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1078 [1883].

[14]) Pawolleck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 157 [1875].

Salze: Die Alkalisalze krystallisieren nicht; $[(OH)_2C_3H_3(CO_2)_3]_2Ca_3 + 9\,H_2O$, $+ 10\,H_2O$, schwer in H_2O, leichter in verdünnter Essigsäure lösliche Krystalle; bei 210° H_2O-frei. — $[(OH)_2C_3H_3(CO_2)_3]_2Ba_3 + 5\,H_2O$, unlöslich in H_2O oder Alkohol. — $C_6H_4Cd_2O_8 + 3\,H_2O$, in H_2O wenig lösliche Tafeln.

Atripasäure.

Mol.-Gewicht 270,06.

Zusammensetzung: 26,66% C, 2,24% H, 71,10% O.

$$C_6H_6O_{12} + 6\,H_2O.$$

Vorkommen: In der Zuckerrübe[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Krystalle. Reduktion mittels Natriumamalgam führt in Oxycitronensäure $C_6H_8O_8$ über.

[1]) Savary, Jahresber. d. Chemie **1884**, 1442.

Säuren der aromatischen Reihe.

Von

Max Dohrn und Albrecht Thiele-Berlin.

Einleitung.

Die aromatischen Säuren leiten sich vom Benzol und seinen Homologen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Carboxylgruppe ab; je nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen bezeichnet man sie als ein- oder mehrbasische Säuren.

Die in der Natur vorkommenden aromatischen Säuren finden sich größtenteils im Pflanzenreiche, entweder frei oder als Salze oder Ester, ferner werden sie als direkte Oxydations- oder Spaltungsprodukte pflanzlicher Stoffe erhalten. Die wenigen, im tierischen Organismus vorkommenden Säuren bilden sich in diesem fast ausschließlich als Abkömmlinge von Eiweißstoffen.

Im Stoffwechsel werden die aromatischen Säuren teils verbrannt, teils unverändert, meistens aber mit Glykokoll gepaart im Harn ausgeschieden. Sie besitzen nicht die stark ätzende Wirkung der Sauerstoffsäuren der aliphatischen Reihe, wohl aber kommen vielen von ihnen Protoplasma schädigende Eigenschaften zu, welche sie zum antiseptischen Gebrauche tauglich machen.

Die aromatischen Säuren sind feste, krystallinische, teilweise sublimierbare, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Körper. Durch Reduktion werden sie in die entsprechenden Aldehyde bzw. Alkohole bis zu den Kohlenwasserstoffen übergeführt. Sie bilden analog den Säuren der Fettreihe Derivate (Salze, Ester, Chloride, Anhydride, Amide), sind aber gleichzeitig als Benzolderivate fähig wie das Benzol, durch Ersatz der Wasserstoffatome (Cl, Br, J, NO_2, NH_2, SO_3H, OH, N_2) Substitutionsprodukte zu bilden.

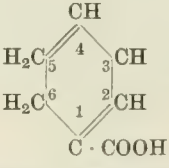
A. Gesättigte einbasische Säuren.

Dihydrobenzoesäuren.

Mol.-Gewicht 124,08.

Zusammensetzung: 67,70% C, 6,51% H, 25,79% O.

$$C_7H_8O_2 = C_6H_7COOH.$$



$\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzoesäure.

Vorkommen: Als Ester im Perubalsam [Myroxylon Pereirae Baill.[1])].

Darstellung: Aus dem Säuregemisch des Perubalsams[1]); aus Δ^2-Tetrahydrobenzoesäuredibromid durch alkoholisches Kali[2]).

---

[1]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **237**, 271 [1899].

[2]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2622 [1891].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen aus H_2O. Schmelzp. 73°; 79—80° (Thoms).

Amid $C_6H_7CONH_2$ durch Reduktion aus Benzamid[1]). Blättchen aus H_2O vom Schmelzp. 153°.

$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoesäure C_6H_7COOH vom Schmelzp. 94—95°, aus $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzaldehyd durch Silbernitrat bei Gegenwart von Natronlauge und Ammoniak[2]), kommt in der Natur nicht vor. Sie ist schwer löslich in H_2O; flüchtig mit Wasserdämpfen; geht beim Erhitzen in Benzoesäure über; reduziert Silberlösung.

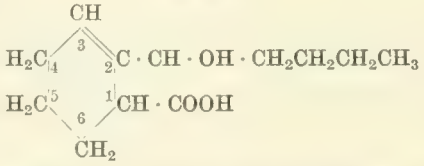
Amid $C_6H_7CONH_2$ [2]). Schmelzp. 105°. Löslich in H_2O.

Sedanolsäure, 2-Pentylol-(2^1)-Cyclohexen-(2)-Carbonsäure-(1).

Mol.-Gewicht 212,20.

Zusammensetzung: 67,86% C, 9,52% H, 22,62% O.

$C_{12}H_{20}O_3$.



Bildung: Durch Verseifen der hochsiedenden Bestandteile des Sellerieöls, wobei das Sedanolid, das Lacton der Sedanolsäure, in diese übergeht[3]).

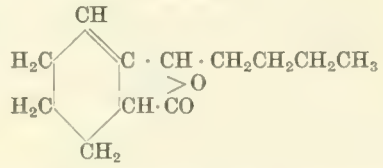
Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln vom Schmelzp. 88—89°. Löslich in Äther, Benzol, warmem Ligroin, unlöslich in H_2O. Geht leicht in Sedanolid über. Reduziert $KMnO_4$ in alkalischer Lösung[4]). Natriumalkoholat führt in o-Oxyamylhexahydrobenzoesäure $C_{12}H_{22}O_3$, Schmelzp. 131°, über. — $C_{12}H_{19}AgO_3$.

Sedanolid.

Mol.-Gewicht 194,18.

Zusammensetzung: 74,16% C, 9,36% H, 16,48% O.

$C_{12}H_{18}O_2$.



Vorkommen: Sedanolid ist das riechende Prinzip des Sellerieöls[3]).

Darstellung: Durch Destillation reiner Sedanolsäure.

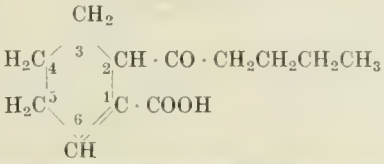
Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Öl von Selleriegeruch. Siedep. 185° bei 17 mm. Spez. Gew. bei 24,5° = 1,03833. $[\alpha]_D = -23{,}66°$. Brechungskoeffizient D = 1,49234 [5]). Geht durch wässeriges Alkali in die zugehörige Oxysäure über. Durch Oxydation entsteht neben Fettsäuren o-Oxyamylbenzoesäure $C_{12}H_{16}O_3$. Schmelzp. 71—72°. Einwirkung von KCN [4]).

[1]) Hutchinson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 177 [1891].
[2]) Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2886 [1890]; **26**, 454 [1893].
[3]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 497 [1897].
[4]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1420, 1432 [1897].
[5]) Ciamician u. Silber, Gazzetta chimica ital. **28, I**, 478 [1898].

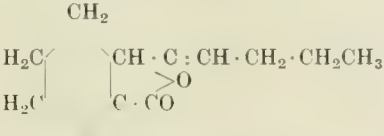
Sedanonsäure, 2-Pentanoylcyclohexen-(6)-Carbonsäure-(1).

Mol.-Gewicht 210,18.
Zusammensetzung: 68,51% C, 8,65% H, 22,84% O.

$C_{12}H_{18}O_3$.



Bildung: Aus den hochsiedenden Bestandteilen des Sellerieöls durch Verseifung[1]).
Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle vom Schmelzp. 113°. Löslich in Alkohol oder Eisessig, schwer in Äther oder Benzol, unlöslich in H_2O. Oxydation liefert Fettsäuren. Acetylchlorid führt in das Anhydrid über

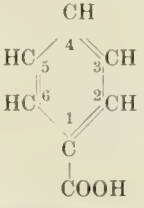


welches charakteristischen Selleriegeruch besitzt und als solches wahrscheinlich im Sellerieöl enthalten ist; durch Verseifung mit Alkali erhält man die Säure zurück. Natriumalkoholat führt die Sedanonsäure in o-Oxyamylhexahydrobenzoesäure über, Natriumamalgam reduziert zu einer Säure $C_{12}H_{20}O_3$[2]). — $C_{12}H_{17}AgO_3$, käsiger Niederschlag, umkrystallisiert aus H_2O. Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_2 : N \cdot NHC_6H_5$. Schmelzp. 130—131°. Unbeständig. Oxim $C_{12}H_{18}O_2 : \bar{N} \cdot OH$. Schmelzp. 128°. Löslich in heißem Benzol.

Benzoesäure.

Mol.-Gewicht 122,06.
Zusammensetzung: 68,82% C, 4,96% H, 26,22% O.

$C_7H_6O_2 = C_6H_5COOH$.



Vorkommen: Im Benzoeharz; im Perubalsam und Tolubalsam; im Bibergeil; im Drachenblutharz frei und als Resitannolester[3]); in der Siambenzoe frei und als Resinolester[4]); in den Preiselbeeren[5]); in den Blättern von Pinguicula vulgaris[6]); in den Pappelarten als Glykosid (Populin)[7]); im Champacaöl[8]); im Ylang-Ylangöl und Canangaöl[9]); im Zimt-

[1]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 500 [1897].
[2]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1419 [1897].
[3]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 271; Archiv d. Pharmazie **245**, 380 [1907].
[4]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 211.
[5]) Low, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 312 [1879]. — Kanger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 46 [1903]. — Mason, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 613 [1905].
[6]) Loew u. Aso, Bull. of the Coll. of Agricult Tokyo **7**, 411 [1906].
[7]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **44**, 296 [1830].
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1882**, I, 7.
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1893**, II, 45.

blätteröl[1]); im Pferdeharn als Hippursäure; im Herbivorenharn als Hippursäure[2]); im Kaninchenharn und manchmal im Hundeharn; im Diabetikerharn[3]); im Wollschweiß der Schafe; in der Nebenniere[4]); im Sekrete insektenfressender Wasserschlauchgewächse (Utricularien)[5]).

Bildung: Durch Oxydation von Benzol[6]), Toluol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Zimtsäure; aus Benzotrichlorid $C_6H_5C \cdot Cl_3$ durch Wasser oder Bleiacetat[7]); aus Sulfobenzoesäuren durch überhitzten Wasserdampf[8]); aus phtalsaurem Kalk[9]); aus Brombenzol; aus Benzolsulfonsäure und Anilin; aus Benzanilid; aus Benzamid; aus Phenylmagnesiumbromid durch CO_2[10]); durch elektrolytische Oxydation des Benzoins $C_6H_5CH \cdot OH—CO \cdot C_6H_5$[11]) oder des Phenanthrens $C_{14}H_{10}$[12]); aus Hippursäure durch HCl oder durch Spaltung mittels Pilze[13]); bei der Zersetzung von Eiweißkörpern[14]); der Benzoesäurephenolester aus Steinkohlenteer[15]); aus Benzol und CO_2[16]); aus Peroxyprotsäure als Spaltungsprodukt[17]); aus dem Coniferin des Wiesenheus durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder in vitro[18]); aus Tyrosin durch Gärung[19]); aus Glykosiden durch Enzymwirkung[20]).

Darstellung: Aus zimtsäurefreier Siambenzoe durch Digerieren mit Kalk oder Soda[21]); durch Behandeln des eingedampften Pferdeharns mit HCl; aus phtalsaurem Kalk $C_6H_4(CO_2)_2Ca$ durch Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ auf 330—350° oder aus phtalsaurem Ammonium[22]) durch Erhitzen, Destillation über gelöschtem Kalk und Kochen des gebildeten Benzonitrils C_6H_5CN mit NaOH; aus dem Benzonitril des Steinkohlenteers[23]). Die technische Darstellung erfolgt durch Oxydation des Toluols; aus Benzotrichlorid durch Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Gefäßen[24]) oder bei Gegenwart von Eisensalzen durch Erhitzen auf 90—95°[25]); aus Benzylchlorid durch HNO_3[26]); auch aus Substitutionsprodukten des Naphthalins[27]).

Bestimmung: Qualitativer Nachweis der Benzoesäure: als Dinitrobenzoesäure[28]); Auftreten einer braungelben Fällung der neutralen Alkalisalze durch Eisenchlorid[29]); durch Sublimation[29]); durch Reduktion mit Natriumamalgam zu Bittermandelöl[29]); Nachweis in

[1]) Weber, Archiv d. Pharmazie **230**, 232 [1892].
[2]) Hoppe-Seyler, Archiv f. d. ges. Physiol. **12**, 1 [1876].
[3]) Thesen, Wiener med. Wochenschr. **1895**, Nr. 49.
[4]) Stadelmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 380 [1894].
[5]) v. Luetzelburg, Flora **100**, 145 [1910].
[6]) Carius, Annalen d. Chemie **148**, 51 [1868]. — Friedel, Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 441 [1888].
[7]) Bodroux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 332 [1899].
[8]) Fahlberg, D. R. P. 101 682; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1173.
[9]) Depouilly, Annalen d. Chemie, Suppl. **4**, 128 [1867].
[10]) Meyer u. Tögel, Annalen d. Chemie **347**, 55 [1906]. — Houben u. Kesselkaul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2519 [1902]. — Spencer u. Stokes, Journ. Chem. Soc. London **93**, 68 [1908].
[11]) Drake Law, Proc. Chem. Soc. London **22**, 197 [1906].
[12]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 152 063 [1904].
[13]) Pfeffer, Pflanzenphysiologie. Leipzig 1897—1904.
[14]) Zöller, Anzeiger d. Königl. Akademie in Wien **1874**, Nr. 19.
[15]) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **28**, 1091 [1907].
[16]) Schorigin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2723 [1908].
[17]) Maly, Monatshefte f. Chemie **9**, 255 [1888].
[18]) Schulz, Mitteil. d. landwirtschaftl. Inst. d. Universität Breslau **3**, 515 [1905].
[19]) Traetta-Mosca, Gazzetta chimica ital. **40**, I, 86 [1910].
[20]) Windisch, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **11**, 285 [1895].
[21]) Wagner, Jahresber. d. Chemie **1880**, 1289. — Hager, Commentar zur Pharmacopoea Germanica **1**, 43 [1872].
[22]) Laurent, Jahresber. d. Chemie **1868**, 549.
[23]) Elberfelder Farbfabr. D. R. P. 109 122; Chem. Centralbl. **1900**, II, 359.
[24]) Rad, Dinglers polytechn. Journ. **231**, 538 [1879]. — E. Jacobsen, Jahresber. d. Chemie **1881**, 1272. — Dammer, Chem. Technologie d. Neuzeit. Stuttgart 1910. Bd. I, S. 680.
[25]) Schultze, D. R. P. 82 927; 85 493; Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 143, 145 [1894/95].
[26]) Grimaux u. Lauth, Bulletin de la Soc. chim. [2] **7**, 106 [1867]. — Lunge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1275 [1877].
[27]) Basler chemische Fabrik, D. R. P. 136 410; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1371. — D. R. P. 138 790, 139 956, 140 999; Chem. Centralbl. **1903**, I, 546, 857, 1106.
[28]) Mohler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **3**, 415 [1890].
[29]) Lehmann, Chem.-Ztg. **32**, I, 949 [1908].

Früchten und Harzen[1]); in Konserven[2]); in der Butter[3]); in Fleisch und Fetten[4]); Unterscheidung der pharmazeutisch verwendeten Benzoesäuren[5]); Unterscheidung der Benzoesäure und Hippursäure durch Natriumhypobromit in alkoholischer Lösung[6]); Trennung der Benzoesäure und Zimtsäure[7]); Nachweis der Benzoesäure, Zimtsäure und Salicylsäure nebeneinander[8]); im Benzoeharz[9]); in der Nahrungsmittelanalyse[10]). Trennung der Benzoesäure und Hippursäure aus tierischen Geweben oder Flüssigkeiten (quantitative Bestimmung der Hippursäure)[11]): Zerkleinerte tierische Organe werden mit lauwarmem Wasser völlig extrahiert, aus den neutralen oder schwach angesäuerten Extraktionen wird das Eiweiß und der größte Teil des Fettes durch Koagulation des ersten entfernt und das mit Soda schwach alkalisch gemachte Filtrat zum Sirup eingeengt und mit viel Alkohol versetzt. Das verdunstete alkoholische Filtrat wird mit H_2O aufgenommen, mit HCl stark angesäuert, filtriert und mehrere Male mit Essigäther ausgeschüttelt. Dieser wird abgedampft, der Rückstand in Petroläther aufgenommen; Hippursäure bleibt zurück, Benzoesäure und Fett gelöst.

Die quantitative Bestimmung der Benzoesäure erfolgt auf Grund ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdampf oder ihrer Löslichkeit in Äther und Petroläther[12]). Benzoylgruppen werden quantitativ durch Verseifung der betreffenden Verbindung mit NaOH in methylalkoholischer Lösung, darauffolgender Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Phosphorsäure (spez. Gew. 1,104) und Titration bestimmt[13]). Quantitative Bestimmung der Benzoesäure in Nahrungs-[12]) und Genußmitteln[14]); in der Milch[15]) und gegorenen Getränken[16]); in Saucen[17]); in Beeren[18]); Kuhharn[19]). Trennung der Benzoesäure von der Hippursäure bei Gegenwart von Benzoylglucuronsäure[20]): 200—300 ccm Harn werden mit Mononatriumphosphat schwach angesäuert, auf $^1/_3$—$^1/_5$ eingedampft, zum erkalteten Urin einige Kubikzentimeter 20 proz. H_2SO_4 zugefügt und die abgeschiedenen Säuren abgesaugt. Nachdem mit Eiswasser gewaschen und gewogen, wird die freie Benzoesäure mit Petroläther extrahiert und gewogen; Differenz ist die Hippursäure. Die schwefelsauren Filtrate und Waschwässer werden mit Ammonsulfat fast gesättigt und filtriert, darauf mit konz. Ammonsulfat nachgewaschen, das Filtrat (200—400 ccm) völlig mit Äther extrahiert, der ätherische Rückstand in NaOH gelöst, mit H_2SO_4 versetzt und mit Petroläther die freie Benzoesäure extrahiert. Die Hippursäure wird im wässerigen Rückstande durch Kochen mit starker KOH zerlegt und die frei gewordene Benzoesäure nach Ansäuern in Petroläther gelöst und auf Hippursäure umgerechnet. — Modifizierung dieses Verfahrens für hippursäurereiche menschliche Harne (Brugsch). — Quantitative Trennung der Benzoesäure und Zimtsäure[21]).

Physiologische Eigenschaften: Die Dämpfe der Benzoesäure reizen zum Husten und bedingen Katarrhe der Atmungsorgane. Im Organismus paart die Benzoesäure sich mit Glyko-

---

[1]) Nestler, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **27**, 63 [1909].
[2]) Guarnieri, Stazioni sperimentali agrarie italiane **38**, 906 [1905].
[3]) Halphen, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **28**, 201 [1908]. — Robin, Annales de Chim. anal. appl. **13**, 431 [1908].
[4]) Fischer u. Gruenert Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 721 [1909].
[5]) Cormimboeuf u. Grosman, Annales de Chim. anal. appl. **11**, 243, 462 [1906]. — Belloni, Annales de Chim. anal. appl. **11**, 370 [1906].
[6]) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 662 [1888].
[7]) De Jong, Pharmaceutisch Weekblad **45**, 1115 [1908].
[8]) v. d. Heide u. Jakob, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 137 [1909].
[9]) Hagemeister, Archiv d. Pharmazie **200**, 217 [1872].
[10]) Scoville, Amer. Journ. of Pharmacy **79**, 549 [1907].
[11]) Bunge u. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **6**, 233 [1876]. — Lewsinki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 88 [1909].
[12]) Lehmann, Chem.-Ztg. **32**, I, 949 [1908].
[13]) Meyer u. Hartmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3956 [1905]. — R. u. H. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2965 [1895].
[14]) Genersich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 209 [1908].
[15]) Meissl, Zeitschr. f. analyt. Chemie **1882**, 531. — Horn, Zeitschr. f. chem. Industrie **1887**, Nr. 24.
[16]) Robin, Annales de Chim. anal. appl. **14**, 53 [1909].
[17]) La Wall u. Bradschaw, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 171 [1908]. — Mott West, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1168. — Hillger, Chem. Centralbl. **1910**, I, 773.
[18]) Griebel, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 241 [1910].
[19]) Liechti u. Mooser, Landwirtsch. Jahrbücher d. Schweiz **11**, 580 [1907].
[20]) Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **6**, 523 [1907].
[21]) De Jong, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 342 [1909].

koll und erscheint im Harn als Hippursäure $C_6H_5CO \cdot NHCH_2COOH$ (vgl. Hippursäure und Wiechowski)[1]), daneben entsteht wenig Bernsteinsäure. Nach Einnahme größerer Mengen der Säure oder ihres Natriumsalzes (etwa 40 g) tritt sie in Verbindung mit Glucuronsäure im Harn auf[2]); Auftreten dieser Glucuronsäureverbindung im Hammelharn[3]). Nach Zufuhr von Natriumbenzoat soll im Hundeharn auch freie Benzoesäure ausgeschieden werden[4]), was jedoch bestritten wird[5]). Im Harn der Schafe erscheint Benzoesäure mit Wiesenheu verfüttert als Hippursäure, mit solchen Futtermitteln jedoch verfüttert, die keine Hippursäurebildungsfähigkeit besitzen oder ihr entgegenwirken, als Benzoesäure[6]). Ort der Hippursäurebildung bei Mensch und Hund, nicht bei Herbivoren, ist die Niere[7]). Hippursäurespaltendes Enzym in der Niere von Hunden und Schweinen[8]). Beeinträchtigung der Benzoesäureausscheidung als Hippursäure bei Nierenaffektionen[9]) (siehe auch: Hippursäure). Im Organismus der Vögel geht die Benzoesäure in Ornithursäure (Dibenzoyldiaminovaleriansäure)

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH \\ \diagdown \qquad\qquad\quad \diagdown \\ NH(COC_6H_5) \qquad NH(COC_6H_5) \end{matrix}$$

über[10]); der Vogelorganismus vermag auch bei gleichzeitiger Glykokollfütterung die Hippursäuresynthese nicht auszuführen[11]). — Benzoesäure oder Natriumbenzoat erzeugen eine vermehrte Harnstoff- und Schwefelsäureausscheidung im Harn[12]), auf die Harnsäureausscheidung ist die Säure ohne Einfluß[13]), während ihr Natriumsalz eine Verminderung hervorrufen soll[14]). Über das Auftreten einer reduzierenden Substanz im Benzoesäureharn[15]). In den menschlichen Organismus eingeführte Benzoesäure geht nicht in den Schweiß über[16]); im mütterlichen Organismus geht sie in die Frucht über[17]). Als pathologisches Stoffwechselprodukt tritt sie im Diabetikerharn auf[18]); beim Kaninchen findet im Fieberzustand erhöhte Benzoesäureausscheidung statt[19]). — Die Benzoesäure besitzt diuretische Wirkung[20]); in größeren Mengen (10 g) in den Organismus eingeführt, setzt sie die Erregbarkeit des Zentralnervensystems herab, verursacht bei Fröschen Lähmungen[21]); ihr Einfluß auf rheumatische Polyarthritis[22]). — Auf die Autolyse der Leber wirkt sie günstig ein[23]). Das Na-Salz verzögert die —

[1]) Wiechowski, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 204 [1905].
[2]) Lewinski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 397 [1904].
[3]) Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **6**, 502 [1907].
[4]) Brugsch u. Hirsch, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therapie **3**, 663 [1906]. — Brugsch u. Tsuchija, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therapie **5**, 731—737 [1909].
[5]) Seo, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 440 [1908]. — Lewinski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 88 [1909]. — Dakin, Journ. of biol. Chemistry **7**, 103 [1910].
[6]) Weiske, Zeitschr. f. Biol. **12**, 241 [1876].
[7]) Bunge u. Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **6**, 233 [1876]. — Salomon u. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 365 [1879].
[8]) Schmiedeberg u. Minkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **14**, 379 [1881]; **17**, 453 [1883].
[9]) Jaarsveld u. Stokvis, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 268 [1879]. — Rem Picci, Bolletino della R. Accademia Medica di Roma **30**, 1 [1903]. — Kronecker, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 344 [1883].
[10]) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1925 [1877]; **11**, 406 [1878].
[11]) Yoshikawa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 79 [1910].
[12]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 1 [1877]; Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **78**, 530 [1879]. — C. Virchow, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 78 [1882]. — Kumagawa, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **113**, 134 [1888].
[13]) Lewandowski, Zeitschr. f. klin. Medizin **40**, 202 [1901]. — Ulrici, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 321 [1901].
[14]) Noel-Paton, Journ. of Anat. and Physiol. **20**, 114 [1887].
[15]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 135 [1880].
[16]) Hoffmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **7**, 233 [1877].
[17]) Gusserow, Archiv f. Gynäkologie **13**, 56 [1878]. — Mooser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 155 [1909].
[18]) Thesen, Wiener med. Wochenschr. **1895**, Nr. 49.
[19]) Weyl u. Aurep, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 169 [1880].
[20]) Přibram, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 372 [1904]
[21]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906, S. 115.
[22]) Senator, Zeitschr. f. klin. Medizin **1**, 243 [1880].
[23]) Kikkoji, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 109 [1909].

Labgerinnung[1]). Über die gärungshemmende Wirkung der Benzoesäure[2]). Die Ammoniumsalze sind durch Hefe nicht assimilierbar[3]). Über Assimilation durch Schimmelpilze[4]). Infolge ihrer antiseptischen Eigenschaften wurde die Benzoesäure als Nahrungskonservierungsmittel empfohlen und eingeführt, da sie selbst in größeren Dosen (10 g pro die) unschädlich ist[5]). Wirkung auf Bakterien[6]). — Die Benzoylgruppe ist ein wesentlicher Bestandteil wichtiger Lokalanästhetica (Cocain, Tropacocain, Eucain, Novocain, Alypin).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Nadeln oder Blätter aus Wasser. (Die Säure wird gereinigt, indem man sie aus 25 T. heißen Wassers unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert oder durch Kochen mit verdünnter HNO_3). Schmelzp. 121,4° Geringe Verunreinigung drückt den Schmelzpunkt sehr stark herab. Krystallform[7]). Siedep. 249,2° bei 760 mm; 132,5° bei 10 mm. Sublimiert schon bei 100°. Spez. Gew. 1,0838 bei 121,4°; 1,2659 bei 15°; im flüssigen Zustande bei t° — 1,0800 — $0{,}0_3$ 328 (t — 121,4) — $0{,}0_3$ 111 (t — 121,4)[2]; 1,337 bei gewöhnlicher Temperatur; — 1,292. Molekularbrechungsvermögen 58,04; 54,02[8]). Spezifische Wärme (der festen Substanz) 0,1946 + 0,00250 · t; (der geschmolzenen Substanz) 0,3473 + 0,00262 t. Schmelzwärme 19,2 Cal. Molekulare Verbrennungswärme 775,3 Cal.; Verbrennungswärme (von 1 g Säure bei konstantem Volumen) in Luft 6,333 Cal., in vacuo 6,328 Cal.[9]). Dissoziationskonstante $k = 7{,}3 \cdot 10^{-5}$. Lösungs- und Neutralisationswärme[10]), Lösungswärme in Alkohol[11]), Auflösungsgeschwindigkeit[12]); Löslichkeit in H_2O bei 0° 1 : 640; bei 50° 1 : 388; bei 75° 1 : 219. Elektrisches Leitungsvermögen[13]). Diffusionskoeffizient[14]). Ebullioskopisches Verhalten[15]). Absorptionsspektren der Säure und ihrer Salze[16]). Geschwindigkeit der Esterbildung[17]). Verseifungsgeschwindigkeit[18]).

Die Benzoesäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch die Natronschmelze oder durch Glühen mit Kalk oder beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt sie in CO_2 und Benzol; durch die Kalischmelze entstehen Oxysäuren. Durch Sonnenlichteinwirkung bei Gegenwart von Eisensalzen entsteht Salicylsäure[19]). Durch Oxydationsmittel

[1]) Bokorny, Chem.-Ztg. **25**, 3 [1901].

[2]) v. Meyer u. Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **12**, 178 [1875]. — Duchâček, Biochem. Zeitschr. **18**, 211 [1909]. — Sartori, Pharmaz. Ztg. **49**, 934 [1908]. — v. d. Heide u. Jakob, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 137 [1909]. — Wehmer, Chem.-Ztg. **23**, 163 [1899].

[3]) Laurent, Annales de la Soc. Belg. de Microscopie **14**, 29 [1890].

[4]) v. Nägeli, Untersuchungen über niedere Pilze. München-Leipzig 1882. S. 67. — Reinke, Untersuchungen a. d. botan .Inst. zu Göttingen **3**, 11 [1883]. — Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 47 [1903].

[5]) Salkowski, Berliner klin. Wochenschr. **1875**, Nr. 22. — Polenske, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamte **20**, 567 [1903]. — Soxhlet, Wiener landwirtschaftl. Ztg. **1876**, 303. — Kickton, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 534 [1907]. — v. Vietinghoff-Scheel, Chem.-Ztg. **33**, 181 [1909]. — Lehmann, Chem.-Ztg. **32**, 949 [1908]. — Gerlach. Physiol. Wirkungen der Benzoesäure u. des benzoes. Natriums. Wiesbaden 1909. — Nestler u. Bernhard, Die Umschau **13**, 1016 u. 1086 [1909]. — Dagegen: Wiley, U. S. Departm. of Agricult. Bull. **84**, 1043 [1908].

[6]) Hatzfeld, Inaug.-Diss. Würzburg 1908. — Herter, Journ. of biol. Chemistry **7**, 59 [1909]. — v. Luetzelburg, Flora **100**, 145 [1910].

[7]) Negri, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 63 [1897].

[8]) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 349 [1885]. — Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 184 [1893].

[9]) E. Fischer u. Wrede, Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wissenschaften, Berlin 1908, S. 129.

[10]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [4] **29**, 329, 346 [1873].

[11]) Tanatar, Zeitschr. f. physikal. Chemie **21**, 172 [1898].

[12]) Bruner u. Tolloczko, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 286 [1900].

[13]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 246 [1889]. — Schaller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 298 [1898].

[14]) Eucken, Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 72 [1907].

[15]) Bruner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 286 [1900]. — Bruni u. Berti, Atti della Accademia dei Lincei [5] **9**, I, 398 [1889].

[16]) Hartley u. Hedley, Proc. Chem. Soc. London **23**, 31 [1907].

[17]) Kellas, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 221 [1898]. — Wegscheider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1054 [1906].

[18]) Blan u. Wallis, Annalen d. Chemie **345**, 261 [1906].

[19]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **21**, 271 [1910].

entstehen CO_2, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure [1]); durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen aus der Benzoesäure Oxysäuren, diese Oxydation ist analog den Gewebeoxydationen im Tierkörper, z. B. von Benzol zu Phenol [2]). Verhalten der Säure gegen Reduktionsmittel [3]): Natriumamalgam erzeugt in heißer, wässeriger Lösung Benzylalkohol, Tetrahydrobenzoesäure und Hexahydrobenzoesäure [4]), glühender Zinkstaub Bittermandelöl [5]) und Jodwasserstoffsäure bei 275–280° zunächst Toluol, dann C_7H_{14} und C_6H_{12}; über elektrolytische Reduktion der Benzoesäure und -derivate [6]). Reduktionsmethoden der Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure $CH_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2} CHCOOH$. Schmelzp. 30,5–31° [7]). Durch Einwirkung der Benzoesäure auf Pinen entstehen Camphen, Terpilen und Campfenolbenzoate [8]). Durch Acetylchlorid bei 200° oder Essigsäureanhydrid bilden sich das Chlorid und Anhydrid [9]). Benzoesäure und Leucin, auf 200° erhitzt, ergeben Leucinmid $C_6H_{11}ON$ und eine der Hippursäure analoge Säure [10]). Durch Dimethylsulfat wird Benzoesäure methyliert [11]); über Esterifizierung durch alkoholische Salzsäure [12]), durch Diazomethan [13]). Über Sulfurierung der Benzoesäure bei $HgSO_4$-Gegenwart [14]).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoesäure oder von Sulfurylchlorid auf Natriumbenzoat entsteht Benzoylchlorid [15]); aus dem Kaliumsalz und Bromcyan Benzonitril [16]). Brom oder Jod wirken auf Silberbenzoat unter Bildung von m-Brom- oder Jodbenzoesäure ein. Über das Verhalten der Salze beim Erhitzen [17]).

Salze der Benzoesäure: [18]) Über saure Salze und deren Derivate [19]). Löslichkeit der Benzoate in H_2O [20]). $NH_4C_7H_5O_2$, Rhomben. — $LiC_7H_5O_2$, Blättchen. — $NaC_7H_5O_2 + H_2O$, löslich in H_2O und Alkohol [21]). — $KC_7H_5O_2 + 3\,H_2O$; $KC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$, Blätter aus Alkohol. — $Mg(C_7H_5O_2)_2 + 3\,H_2O$, löslich in H_2O. — $Ca(C_7H_5O_2)_2$, in H_2O lösliche Nadeln. — $Sr(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2\,H_2O$, Blättchen. — $Be_4O(C_7H_5O_2)_6$; $Be_{10}O_9(C_7H_5O_2)_{22}$. — $Zr_4O_5(C_7H_5O)_6$. — $Zn(C_7H_5O_2)_2$, in H_2O lösliche Tafeln. — $Cd(C_7H_5O_2)_2 + 2\,H_2O$. — $Hg(C_7H_5O_2)_2$, Schmelzp. 165°, löslich in H_2O und Alkohol. Beim Erhitzen auf 170° lagert sich Mercuribenzoat um in das Anhydrid der o-Oxymercuribenzoesäure $\underbrace{C_6H_4-CO_2Hg}$ [22]);

[1]) Carius, Annalen d. Chemie **148**, 72 [1868]. — Shepard u. Meissner, Jahresber. d. Chemie **1866**, 398.

[2]) Dakin u. Herter, Journ. of biol. Chemistry **3**, 419 [1907].

[3]) Herrmann, Annalen d. Chemie **132**, 75 [1864]. — Langguth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2062 [1905].

[4]) Baeyer, Annalen d. Chemie **140**, 296 [1866]. — Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1865 [1891].

[5]) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1867**, 346.

[6]) Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1745 [1905]; **41**, 4148 [1908].

[7]) Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3357 [1892]. — Spatjew u. Philipow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1001 [1908]. — Willstätter u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1475 [1908].

[8]) Bouchardat u. Lafont, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 904 [1891].

[9]) Anschütz, Annalen d. Chemie **226**, 7 [1894].

[10]) Destrem, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [2] **30**, 481 [1878].

[11]) Graebe, Annalen d. Chemie **340**, 244 [1905].

[12]) Kailan, Monatshefte f. Chemie **27**, 543 [1906].

[13]) Wegscheider u. Gehringer, Monatshefte f. Chemie **24**, 364 [1903].

[14]) Dimroth u. v. Schmaedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2411 [1907].

[15]) Carius, Annalen d. Chemie **106**, 299 [1858].

[16]) Cahours, Annalen d. Chemie **108**, 319 [1858].

[17]) Franchimont, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 909 [1872]. — Behr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 971 [1872]. — Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 876 [1873]. — Conrad, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1395 [1873]. — Radziszewski u. Sokolowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 143 [1874]. — Pfankuch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **6**, 110 [1872]. — List, Annalen d. Chemie **90**, 190 [1854]. — Ettling, Annalen d. Chemie **53**, 88 [1845].

[18]) Sestini, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [2] **13**, 488 [1870].

[19]) Farmer, Proc. Chem. Soc. London **19**, 274 [1903]. — Journ. Chem. Soc. London **83**, 1440 [1903].

[20]) Paietta, Boll. chim. farm. **45**, 485 [1906].

[21]) Hager, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 109 [1883].

[22]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2870 [1902].

$Al_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + H_2O$, löslich in H_2O. — Salze seltner Erden[1]): $Sc(C_7H_5O_2)_3$. — $La(C_7H_5O_2)_3 + 3\,H_2O$. — $Ce(C_7H_5O_2)_3 + 3\,H_2O$; $Ce_2(C_6H_5CO_2)_6$, wenig löslich in H_2O. $SbCl_5$ bildet Doppelsalze mit Benzoesäure[2]). — $Sn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$; $9\,Sn(OH)_4C_7H_6O_2 + 9\,H_2O$. — $Pb(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$, Blättchen in H_2O löslich; $Pb(C_7H_5O_2)_2\ 2\,PbO$; $Pb(C_7H_5O_2)C_2H_3O_2\ 3\,PbO$. — $Bi(C_7H_5O_2)_3$. — $Cr(C_7H_5O_2)_2$; $Cr(C_7H_5O_2)_3 + x\,H_2O$, geht beim Kochen mit H_2O über in $Cr_2(C_7H_5O_2)_4(OH)_2 + 2\,H_2O$. — $Mn(C_7H_5O_2)_2 + 4\,H_2O$, in H_2O wenig löslich. — $Fe(C_7H_5O_2)_2$ (?); $Fe(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + 6\,H_2O$. — $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2\,H_2O$. — $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3\,H_2O$. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2\,H_2O$, Tafeln aus H_2O. — $AgC_7H_5O_2$, Blättchen aus Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, absorbiert 2 Mol. Ammoniak; $(C_6H_5CO)_2OAgJO$[3]). Hydroxylaminbenzoat $NH_2OHC_7H_6O_2$[4]). — Harnstoffbenzoat $CO(NH_2)_2 \cdot C_7H_6O_2$, Blätter, durch H_2O zersetzlich; wird dargestellt aus Harnstoff und Benzoesäure in alkoholischer Lösung[5]). — Benzoyläthylnitrolsäure $CH_3C(NO_2) : NOCOC_6H_5$[6]). Schmelzp. 137°. Blättchen (aus Toluol), unlöslich in H_2O, schwer in Äther. — Anilinbenzoat $C_6H_5COONH_3C_6H_5$[7]). Schmelzp. 90°, löslich in H_2O und Alkohol. — Piperazinbenzoat $C_4H_{10}O_2(C_7H_6O_2)_2$[8]). — Brucinbenzoat $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_7H_6O_2 + 2^1/_2\,H_2O$. Schmelzp. 94,5°, löslich in H_2O und Alkohol. — Cinchoninbenzoat $C_{19}H_{22}ON_2C_7H_6O_2$, Schmelzp. 186° und $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2 \cdot C_7H_6O_2 + 2\,H_2O$, Schmelzp. 145°. — Additionsprodukte der Benzoesäure[9]).

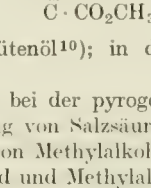
Derivate der Benzoesäure:

Benzoesäuremethylester.

Mol.-Gewicht 136,08.

Zusammensetzung: 70,55% C, 5,94% H, 23,51% O.

$$C_8H_8O_2 = C_6H_5CO_2CH_3.$$



Vorkommen: Im Tuberosenblütenöl[10]); in der Cotorinde[11]); im Nelkenöl[12]); im Ylang-Ylang-Öl (Uvaria odorata)[13]).

Bildung: Der Ester bildet sich bei der pyrogenen Zersetzung der Benzoe[14]).

Darstellung: Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Benzoesäure in methylalkoholischer Lösung[15]); durch Einwirkung von Methylalkoholdämpfen auf Benzoesäure bei Gegenwart von H_2SO_4[16]); aus Benzoylchlorid und Methylalkohol[17]); aus Benzoesäure durch Chlorkohlensäuremethylester[18]).

---

[1]) Vanino u. Hartl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 142 [1906]. — Rosenheim u. Hertzmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 810 [1907].

[2]) Rosenheim u. Loewenstamm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1115 [1902].

[3]) Bunge, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **41**, 455 [1909].

[4]) Ssabanejew, Chem. Centralbl. **1899**, II, 32.

[5]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1857**, 545.

[6]) Jones, Amer. Chem. Journ. **20**, 8 [1898].

[7]) Lloyd u. Soudborough, Journ. Chem. Soc. London **75**, 596 [1899].

[8]) Astruc, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 169 [1906].

[9]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 213 [1899]; **21**, 349 [1902].

[10]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1460 [1903]; Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 75; II, 68.

[11]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 245 [1905].

[12]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 44.

[13]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 58; **1902**, I, 64.

[14]) Jacobsen, Archiv d. Pharmazie **222**, 336 [1884]. — Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 58; **1902**, I, 64.

[15]) Carius, Annalen d. Chemie **110**, 210 [1859].

[16]) Phelps u. Osborne, Amer. Journ. of Sc. [4] **25**, 39 [1908].

[17]) Lumsden, Journ. Chem. Soc. London **87**, 90 [1905].

[18]) Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2772 [1909]. — Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2557 [1909]. — Thoms, Arbeiten a. d. pharm. Inst. d. Univers. Berlin **7**, 70 [1910].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 195,5° bei 768 mm Druck; 198,6° [1]). Spez. Gew. bei 15° 1,1032[2]); 1,0942[3]). Verbrennungswärme 943.976 Cal. Magnetisches Drehungsvermögen 12,76 bei 11,5°. Mittlere spezifische Wärme zwischen $t°$ und $t_1°$ $= 0{,}363 - 0{,}0{,}375(t - t_1)$. Elektrische Leitfähigkeit[4]). Dielektrizitätskonstante[5]). Dampfspannungskurve[6]). Der Ester wird durch Kalilauge verseift; er ist im Rohr noch bei 300° beständig. Durch Einwirkung von HNO_3 entstehen m- und o-Nitrobenzoesäureester; durch $KMnO_4$ wird er nicht oxydiert in der Kälte, er läßt sich dadurch von den übrigen Bestandteilen der ätherischen Öle reinigen. Mit $MgBr_2$, $AlBr_3$ [7]) und mit o-Phosphorsäure[8]) geht er Verbindungen ein. Über elektrolytische Reduktion des Esters[9]). — Benzoesäuremethylester findet Verwendung als Heilmittel gegen die Malaria in Japan (Kettenhofen) und in der Parfümerie.

Äthylester $C_6H_5COOC_2H_5$. Man kocht die Säure drei Stunden in abs. Alkohol bei Gegenwart von 10 g konz. H_2SO_4 [10]). Andere Darstellungsarten vgl. Methylester. Siedep. 211,2°; 211,8°. Spez. Gew. bei 16° 1,0502[11]); bei 15° 1,0509 (Lumsden). — Der Äthylester bildet sich bei Einwirkung von Alkohol auf die Bleiniederschläge des Harns nach Fütterung von Natriumbenzoat[12]).

Propylester $C_6H_5COOC_3H_7$ [13]). Siedep. 230,7°. Spez. Gew. bei 15° 1,0276.

Isopropylester $C_6H_5COOCH(CH_3)_2$ [13]). Siedep. 218,5°. Spez. Gew. bei 15° 1,0172.

Geranylbenzoat.

$C_6H_5CO_2C_{10}H_{17}$ [14]).

Vorkommen: Im Ylang-Ylang-Öl und Canangaöl.

Darstellung: Aus Geraniol und Benzoylchlorid[15]). Siedep. 194—195° bei 12 mm.

Durch Verseifung entstehen die Komponenten.

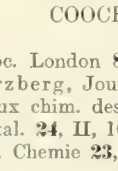
Glycerinbenzoate. a) Glycerinmonobenzoat $C_3H_5(OH)_2CO_2C_6H_5$ aus Benzoesäure und Glycerin durch 15—20stündiges Erhitzen auf 275°. Öl, löslich in Alkohol und Äther[16]). — b) Dibenzoat $C_3H_5OH(C_6H_5CO_2)_2$ [13]). Schmelzp. 70°; löslich in Alkohol und Äther[12]). Tribenzoat $C_3H_5(C_6H_5CO_2)_3$ [16]). Schmelzp. 76°.

Benzoesäurebenzylester.

Mol.-Gewicht 212,12.

Zusammensetzung: 79,20% C, 5,71% H, 15,09% O.

$$C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5CO_2CH_2C_6H_5.$$



$COOCH_2C_6H_5$

[1]) Lumsden, Journ. Chem. Soc. London **87**, 90 [1905].
[2]) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 4 [1887].
[3]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 96 [1898].
[4]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 161 [1895].
[5]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Löwe, Annalen d. Physik **66**, 394 [1900].
[6]) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 612 [1898].
[7]) Menschutkin, Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. **1905**, 4, 101 [1906]. — Kablukow u. Ssachanow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 1755 [1910].
[8]) Raikow, Chem.-Ztg. **24**, 368 [1900].
[9]) Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3692 [1904].
[10]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3253 [1895].
[11]) Linnemann, Annalen d. Chemie **160**, 208 [1871].
[12]) Siebert, Inaug.-Diss. Königsberg 1901, S. 43.
[13]) Linnemann, Annalen d. Chemie **161**, 28 [1872].
[14]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 407, 576, 1045 [1894]; **13**, 140 [1895].
[15]) Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **3**, 65 [1908]. — Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 6 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 358 [1844].
[16]) Kraut, Annalen d. Chemie **152**, 130 [1869]. — Tschirch u. Trog, Archiv d. Pharmazie **232**, 70 [1894]. — Tschirch, Pharmaz. Ztg. **1899**, 77.

Vorkommen: Im Perubalsam[1]) und Perubalsamöl[2]); im Tuberosenöl[3]); im Ylang-Ylang-Öl (siehe Benzoesäure); im Tolubalsam[4]) und Tolubalsamöl[5]); im Neroliöl[6]).

Bildung: Der Ester bildet sich bei der pyrogenen Zersetzung der Benzoe[7]); aus Benzaldehyd, Natrium und Benzylalkohol[8]); aus Benzaldehyd im Benzol durch Natronhydrat bei Wasserausschluß[9]); durch Erwärmen von Nitrobenzoylbenzylamin mit Alkohol[10]).

Darstellung: 200 g Benzaldehyd werden mehrere Tage auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in genügend Benzylalkohol erhitzt. Man säuert die Lösung mit Eisessig (10 g) an und fällt mit Wasser[8]). $2\,C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2ONa = C_6H_5C(OC_7H_7)_2ONa = C_6H_5CO_2CH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2ONa$.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Schmelzp. unter 20°. Blättchen. Siedep. 323—325°. Spez. Gew. 1,114 bei 18,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf; wird durch Alkali glatt verseift. Mit Natriummethylat entsteht $C_6H_5C(CH_3ONa)OCH_2C_6H_5$. Der Ester bildet Chlor-Nitro-Aminoverbindungen[11]). — In der Medizin findet er Verwendung gegen Scabies.

Benzoesäurephenylester $C_6H_5CO_2C_6H_5$ wird dargestellt, indem man Phosphoroxychlorid auf ein geschmolzenes Gemenge von Phenol und Benzoesäure tropfen läßt[12]). Schmelzp. 68—69°. Siedep. 314°. Löslich in warmem Alkohol. Wird im Organismus durch Pankreassaft gespalten[13]).

Thymolester $C_6H_5CO_2C_{10}H_{13}$ aus Thymol und Benzoylchlorid[14]). Schmelzp. 33°.

Naphtolester $C_6H_5CO_2C_{10}H_7$[15]). a) α-Derivat. Schmelzp. 56°, löslich in Äther.

b) β-Derivat. Schmelzp. 107°; Nadeln löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther. Verwendung als Darmantisepticum („Benzonaphtol").

Brenzcatechinmonobenzoat $C_6H_5CO_2C_6H_4OH$[16]). Schmelzp. 130—131°.

Brenzcatechindibenzoat $(C_6H_5CO_2)_2C_6H_4$ aus Brenzcatechin und Benzoylchlorid[17]). Schmelzp. 84°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in H_2O.

Guajacolbenzoat („Benzosol") $C_6H_5CO_2C_6H_4OCH_3$ aus Guajacolnatrium und Benzoylchlorid[18]). Schmelzp. 60—61°, 57°[19]). Löslich in Äther und Chloroform und Alkohol, fast unlöslich in H_2O. Antisepticum. Beeinflussung der Zuckerbestimmung im Harn durch Benzosol[20]). Vermehrung der Schwefelsäuren im Harn nach Benzosoleinnahme[21]).

Resorcinmonobenzoat $C_6H_5CO_2C_6H_4OH$ aus Resorcin und Benzoylchlorid bei Pyridingegenwart[22]). Schmelzp. 135—136°. Löslich in Eisessig.

Resorcindibenzoat $(C_6H_5CO_2)_2C_6H_4$. Aus Resorcin und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub[23]); aus Resorcin und Benzoesäure durch $POCl_3$[24]). Schmelzp. 117°. Tafeln aus Alkohol.

---

[1]) Kraut, Annalen d. Chemie **152**, 130 [1869]. — Tschirch u. Trog, Archiv d. Pharmazie **232**, 70 [1894]. — Tschirch, Pharmaz. Ztg. **1899**, 77.

[2]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **237**, 271 [1899].

[3]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1459 [1903].

[4]) Tschirch u. Oberländer, Archiv d. Pharmazie **232**, 559 [1894].

[5]) Busse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 830 [1876].

[6]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 259 [1901].

[7]) Jacobsen, Archiv d. Pharmazie **222**, 336 [1884].

[8]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 647 [1887].

[9]) Kohn u. Trautom, Journ. Chem. Soc. London **75**, 1155 [1899].

[10]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2645 [1898].

[11]) Paal u. Bodewig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2962 [1892]. — O. u. G. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 726 [1891].

[12]) Rasinski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 62 [1882]. — Bakunin, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 357 [1900]. — Bodroux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 54 [1900].

[13]) Nencki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 367 [1886].

[14]) Engelhardt, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 44.

[15]) Maikopar, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 216.

[16]) O. N. Witt u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1076 [1893].

[17]) Nachbaur, Annalen d. Chemie **107**, 247 [1858].

[18]) Höchster Farbwerke D. R. P. 55 280. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 549 [1890].

[19]) Nencki u. v. Heyden, D. R. P. 57 941. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 831 [1890].

[20]) Jolles, Wiener med. Blätter **1893**, Nr. 9. — Palma, Berliner klin. Wochenschr. **1893**, Nr. 46.

[21]) v. Jaksch, Berliner klin. Wochenschr. **1893**, Nr. 9.

[22]) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie **301**, 104 [1898].

[23]) Errera, Gazzetta chimica ital. **15**, 261 [1885].

[24]) Rasiński, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 64 [1882].

Hydrochinonmonobenzoat $C_6H_5CO_2C_6H_4OH$ [1]). Schmelzp. 162—163°. Nadeln aus Alkohol.

Hydrochinondibenzoat $(C_6H_5CO_2)_2C_6H_4$ [2]). Schmelzp. 199°. Nadeln aus Alkohol.

Orcindibenzoat $(C_6H_5CO_2)_2C_6H_3CH_3$ aus Orcin und Benzoesäure durch $POCl_3$ [3]). Nadeln, Schmelzp. 88°. Löslich in Alkohol und Äther.

Kreosolbenzoat $C_6H_5CO_2C_6H_3(CH_3OCH_3)$. Schmelzp. 75°.

Eugenolbenzoat $C_6H_5CO_2C_6H_3(OCH_3)CH_2CH : CH_2$ aus Eugenol und Benzoylchlorid [4]). Schmelzp. 69—70° [5]). Nadeln aus Alkohol. Wird durch Chromsäure zu Benzoylvanillinsäure (Schmelzp. 178°) oxydiert.

Isoeugenolbenzoat $C_6H_5CO_2C_6H_3(OCH_3)CH : CH \cdot CH_3$ [6]). Schmelzp. 103—104°. Löslich in Alkohol und Äther.

Diisoeugenolbenzoat $(C_6H_5CO_2)_2C_{20}H_{22}O_4$ [7]). Schmelzp. 161° (aus Alkohol). Löslich in Äther und Benzol.

Pyrogallolmonobenzoat $C_6H_5CO_2C_6H_3(OH)_2$ [8]). Schmelzp. 140° (aus $CHCl_3$).

Pyrogalloldibenzoat $(C_6H_5CO_2)_2C_6H_3OH$. Schmelzp. 108° (aus Toluol).

Pyrogalloltribenzoat $(C_6H_5CO_2)_3C_6H_3$ [9]). Schmelzp. 89—90°. Prismen aus Alkohol

Phloroglucintribenzoat $(C_6H_5CO_2)_3C_6H_3$ [10]). Schmelzp. 173—174°. Schuppen, fast unlöslich in Alkohol.

Santalolbenzoat wird dargestellt aus Santalol und Benzoylchlorid bei Pyridingegenwart [11]). Siedep. 236—238° bei 15 mm. Spez. Gew. 1,047 bei 15°.

Menthylbenzoat $C_6H_5CO_2C_{10}H_{19}$ aus Menthol und Benzoesäureanhydrid bei 160—170° [12]). Schmelzp. 54—55°. Siedep. 180° bei 15 mm. $[\alpha]_D = -90{,}72$ (in 20% alkoholischer Lösung).

Bornylbenzoate $C_6H_5CO_2C_{10}H_{17}$. d- und l-Bornylbenzoat Schmelzp. 25,5° [13]).

Glycerinformaldehydbenzoat $C_6H_5CO_2 \cdot CH \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ CH_2 \cdot O \end{matrix} CH_2$ existiert in zwei Modifikationen [14]). α-Verb. Schmelzp. 72°. — β-Verb. Öl vom Siedep. 270—280°. In H_2O kaum löslich.

Dibenzoate von Aldehyden und Ketonen. [15])

Isovalerylaldehydbenzoat $(C_6H_5CO_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ [16]). Schmelzp. 111°. Siedep. 264°. Unlöslich in H_2O.

Benzoylameisensäure $C_6H_5CO \cdot COOH$ aus Benzoylcyanid durch HCl [17]); aus reiner Mandelsäure durch alkalisches $KMnO_4$ [18]). Schmelzp. 65—66°. Löslich in H_2O. Geht durch Einwirkung von Hefe in l-Mandelsäure über [19]).

Benzoylessigsäure $C_6H_5COCH_2COOH$ aus Phenylpropiolsäureäthylester [20]). Schmelzp. 102—103° unter Zersetzung. Nadeln aus Benzol + Ligroin. Löslich in Alkohol und Äther, schwer in H_2O. Die Benzoylessigsäure bildet sich als intermediäres Zwischenprodukt bei der

[1]) O. N. Witt u. Johnson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1909 [1893].
[2]) Döbner, Annalen d. Chemie **210**, 263 [1881].
[3]) Rasiński, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 65 [1882].
[4]) Cahours, Annalen d. Chemie **108**, 312 [1858].
[5]) Tiemann u. Kraaz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2067 [1882].
[6]) Merck, D. R. P. 103 581; Chem. Centralbl. **1899**, II, 927.
[7]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2874 [1891]; **15**, 2068 [1882].
[8]) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie **301**, 105 [1898].
[9]) Scraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 391 [1889]
[10]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **119**, 201 [1861]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 722 [1889].
[11]) Knoll & Co., D. R. P. 173 240 [1905].
[12]) Beckmann, Annalen d. Chemie **262**, 31 [1891].
[13]) Haller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 410 [1889]; **109**, 31 [1889]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, Ref. 575 [1889].
[14]) Schulz u. Tollens, Annalen d. Chemie **289**, 30 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1894 [1894].
[15]) Wegscheider u. Späth, Monatshefte f. Chemie **30**, 825 [1910].
[16]) Guthrie u. Kolbe, Annalen d. Chemie **109**, 298 [1859].
[17]) Hübner u. Buchka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 479 [1877]. — Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 430, 845 [1877].
[18]) Evans, Amer. Chem. Journ. **35**, 115 [1906].
[19]) Rosenthaler, Biochem. Zeitschr. **14**, 238 [1909].
[20]) Baeyer u. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2128 [1883]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. London **45**, 174 [1884].

Verbrennung von α- oder β-Phenylacrylsäure durch den tierischen Organismus[1]). Sie geht nach Eingabe per os in den Hundeharn als Hippursäure[2]).

β-Benzoylpropionsäure $C_6H_5CO \cdot CH_2CH_2COOH$ aus Bernsteinsäureanhydrid durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol[3]). Nadeln aus H_2O oder Alkohol. Schmelzp. 116°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Geht in den Harn als Phenacetursäure[2]).

Benzoylacrylsäure $C_6H_5COCH : CH \cdot COOH$ aus Maleinsäureanhydrid durch $AlCl_3$ in Benzol[3]) oder durch Erwärmen von Brombenzoylpropionsäure mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig[4]). Blättchen aus H_2O vom Schmelzp. 64 ; aus Toluol in Nadeln vom Schmelzp. 99°. Löslich in Alkohol oder Äther.

Benzoylglykolsäure $C_6H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ aus Hippursäure in alkalischer Lösung durch Chlorgas[5]). Prismen, in Alkohol, Äther und heißem H_2O löslich.

Benzoylbrenztraubensäure $C_6H_5CO \cdot CH_2COCOOH$. Prismen aus Benzol vom Schmelzp. 156—158° unter CO_2-Entwicklung. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser[6]).

Benzoylmilchsäure $C_6H_5CO_2CH \cdot CH_3COOH$ aus Benzoesäure und Milchsäure bei 180° oder aus Calciumlactat und Benzoylchlorid bei 110°[7]). Tafeln vom Schmelzp. 112°. Löslich in Alkohol, Äther oder heißem H_2O. Wird durch Kochen mit H_2O oder H_2SO_4 gespalten.

Benzoylglycerinsäure $C_6H_5CO \cdot OCH_2CH \cdot OHCOOH$ und $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OC_6H_5CO)COOH$ existiert als Methyl- und Äthylester[8]).

Benzoylmalonsäure $C_6H_5CO \cdot HC(COOH)_2$ aus Benzoylchlorid und Na-Malonester[9]).

Benzoylapfelsäure $COOH \cdot CH(OC_6H_5CO)CH_2 \cdot COOH$. Rhomben aus H_2O[10]).

Benzoylweinsäure $COOH(O \cdot C_6H_5CO)CH(OH) \cdot COOH$ aus Weinsäure und Benzoesäure bei 150°[11]). In Wasser lösliche Krystalle, in Alkohol schwerer als Benzoesäure löslich.

Dibenzoylweinsäure $C_6H_5CO_2CH(COOH)CH(COOH)O_2C \cdot C_6H_5 + H_2O$[12]). Nadeln vom Schmelzp. 90°. Löslich in Alkohol.

Benzoyltraubensäure $C_4H_5(C_6H_5CO)O_6$ existiert als Diäthylester[13]).

Dibenzoylglucuronsäure $(C_6H_5CO)_2O_7C_6H_8$ aus Benzoylchlorid und Glucuronsäure in alkalischer Lösung[14]). Amorph, Schmelzp. 107°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in H_2O.

Benzoylbenzoesäuren $C_6H_5CO \cdot C_6H_4COOH$. 1. o-Verbindung aus Phtalsäureanhydrid durch Erwärmen mit $AlCl_3$ in Benzol[15]). Nadeln aus $H_2O(+ H_2O)$ vom Schmelzp. [85 bis 87°] 94—95°[16]); verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 127°. Löslich in heißem H_2O. — 2. m-Verbindung aus Benzoylchlorid und Äthylbenzoat durch $ZnCl_2$[17]). Nadeln vom Schmelzp. 161—162°. Sublimiert in Blättchen. Löslich in Alkohol oder Äther. — 3. p-Verbindung aus Benzyltoluol durch Oxydation[18]). Blättchen aus H_2O vom Schmelzp. 194°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol oder Äther.

Benzoylanthranilsäure $NH(C_6H_5CO) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ aus o-Amidobenzoesäure und Benzoylchlorid[19]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 178°; 181°[20]); 179—181°[21]). Löslich in Alkohol oder Äther.

[1]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 235 [1909].
[2]) Knoop, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 159 [1904/05].
[3]) Gabriel u. Colman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 398 [1899].
[4]) Bougault, Annales de Chim. et de Phys. [8] **15**, 491 [1908].
[5]) Gößmann, Annalen d. Chemie **90**, 181 [1854].
[6]) Baeyer u. Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2184 [1887]. — Claisen u. Brömme, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1132 [1888].
[7]) Sokolow u. Strecker, Annalen d. Chemie **80**, 42 [1851].
[8]) Frankland u. Macgregor, Journ. Chem. Soc. London **69**, 112 [1896].
[9]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1044 [1883]. — Claisen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **291**, 72 [1896].
[10]) Duparc u. Pearce, Zeitschr. f. Krystallographie **27**, 610 [1897].
[11]) Dessaignes, Jahresber. d. Chemie **1857**, 307.
[12]) Piktet, Jahresber. d. Chemie **1882**, 855.
[13]) Perkin, Annalen d. Chemie, Suppl. **5**, 278 [1867].
[14]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 275 [1889].
[15]) Gräbe u. Ullmann, Annalen d. Chemie **291**, 9 [1896].
[16]) Stobbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3372 [1907].
[17]) Senef, Annalen d. Chemie **220**, 250 [1883].
[18]) Zincke, Annalen d. Chemie **161**, 98 [1872]. — Plaskuda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 987 [1874]. — Rotering, Jahresber. d. Chemie **1875**, 595.
[19]) Brückner, Annalen d. Chemie **205**, 130 [1880].
[20]) Pschorr u. Wolfes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3403 [1899].
[21]) Angeli u. Angelico, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 277 [1900].

β-Benzoylzimtsäure $C_6H_5C \cdot (COC_6H_5) : CH \cdot COOH$ existiert in zwei Modifikationen: α-Verbindung vom Schmelzp. 139°, β-Verbindung vom Schmelzp. 167°[1].

5-Benzoylsalicylsäure $(C_6H_5CO)C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$. Der Äthylester wird dargestellt aus Salicylsäureester und Benzoylchlorid durch $AlCl_3$ in CS_2-Lösung[2]. Tafeln oder Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 207—210°. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Benzoylfluorid C_6H_5COFl aus Benzoylchlorid und KFlHFl oder $ZnFl_2$[3]) oder AgFl bei 190°[4]). Siedep. 154—155°.

Benzoylchlorid C_6H_5COCl. Mol.-Gewicht 140,51. Zusammensetzung: 59,78% C, 3,59% H, 11,39% O, 25,24% Cl.

Darstellung: Aus Benzoesäure und PCl_5[5]); aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel oder $POCl_3$[6]); aus Benzoesäure, Natriumchlorid und Kaliumpyrosulfat[7]); aus Oxalylchlorid durch $AlCl_3$[8]). Siedep. 197,2°; 199°. Spez. Gew. 1, 2187 bei 15°.

Stechend riechende, sehr reaktionsfähige Flüssigkeit. Wichtiges Reagens. Beim Erhitzen mit Jodkalium entsteht Benzoyljodid, mit Cyanquecksilber Benzoylcyanid, mit Kupferwasserstoff Bittermandelöl; beim Stehen mit NH_4HCO_3 entstehen Benzamide, mit Hydrazinhydrat Benzoylhydrazin $C_6H_5CONH \cdot NH_2$, mit Kaliumcyanat Benzonitril und Kyaphenin $C_3N_3(C_6H_5)_3$; beim Erhitzen mit Bariumoxyd auf 140—150° entsteht Benzoesäureanhydrid; durch Einwirkung konz. H_2SO_4 entsteht Benzoylschwefelsäure, beim Erwärmen Sulfobenzoesäure; durch PCl_5 bei 200° entsteht Benzotrichlorid, durch Reduktionsmittel Benzylalkohol. — Benzoylierung von Albumosen[9]), der Harnstoffe der Infektionskranken[10]), des Urochroms im Harn[11]) durch Benzoylchlorid; Cystinnachweis[12]), Nachweis von Kohlehydraten[13]), von Diaminen[14]) im Harn durch Benzoylchlorid.

Benzoylbromid C_6H_5COBr aus Benzoesäure und PBr_3[15]). Siedep. 218—219°.

Benzoyljodid C_6H_5COJ aus Benzoylchlorid und Jodkalium[16]). Blättrige Krystalle, die sich beim Schmelzen zersetzen (?).

Benzoesäureanhydrid $(C_6H_5CO)_2O$ aus Benzoylchlorid und wasserfreier Oxalsäure durch Erwärmen[17]) oder durch Kochen von Benzoesäure mit Essigsäureanhydrid[18]); aus Natriumbenzoat durch S_2Cl_2[19]). Prismen vom Schmelzp. 42°. Siedep. 360°. Löslich in Alkohol und Äther. Das Anhydrid zeigt die antiseptischen Eigenschaften der Säure; es vermindert die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren und erscheint im Harn als Hippursäure[20]). Nicht brauchbar als Fleischkonservierungsmittel[21]). $C_{15}H_{20}ON_2S_2$, Schmelzp. 175°, aus dem Anhydrid und Taurin bei 250°[22]).

---

[1]) Thiele u. Straus, Annalen d. Chemie **319**, 171 [1901].

[2]) Limpricht, Annalen d. Chemie **290**, 164 [1896].

[3]) Borodin, Annalen d. Chemie **126**, 60 [1896]. — Meslans u. Girardet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 878 [1896].

[4]) Guénez, Bulletin de la Soc. chim [3] **5**, 887 [1891].

[5]) Cahours, Annalen d. Chemie **70**, 40 [1849].

[6]) Carius, Annalen d. Chemie **106**, 302 [1858].

[7]) Beketow, Annalen d. Chemie **109**, 256 [1859].

[8]) Staudinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3558 [1908].

[9]) Schrötter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1950 [1889].

[10]) Kerry u. Kobler, Wiener klin. Wochenschr. **1891**, Nr. 29. — Lehmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 404 [1893].

[11]) Thudichum, Chem. News **68**, 275 [1893].

[12]) Goldmann u. Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 254 [1888].

[13]) Wedenski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 122 [1889]. — Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 389 [1889].

[14]) Udranski u. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2744 [1888].

[15]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2473 [1881].

[16]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie **3**, 266 [1832]. — Thiele, Annalen d. Chemie **369**, 119 [1909].

[17]) Anschütz, Annalen d. Chemie **226**, 15 [1884].

[18]) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 184 [1901]. — Kauffmann u. Luterbacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3483 [1909].

[19]) Denham, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1235 [1909].

[20]) E. Salkowski, Centralbl. f. d. med. Wissenschaft **1887**, Nr. 51; Jahresber. d. Tierchemie **31**, 752 [1902]. — Jolin, Skand. Archiv f. Physiol. **1**, 442 [1889].

[21]) E. Salkowski, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **157**, 416 [1899].

[22]) Tauber, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 323 [1903].

Benzoylsuperoxyd $(C_6H_5CO_2)_2O_2$ aus Benzoylchlorid und Na_2O_2[1]). Schmelzp. 103,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in H_2O. Verpufft beim Erhitzen. Zersetzt sich im Organismus durch Magensaft, Pankreassaft und Galle unvollständig zu Benzoesäure[1]). Antisepticum[2]).

Benzoylwasserstoffsuperoxyd $C_6H_5CO \cdot O \cdot OH$ aus Benzoylsuperoxyd durch Natrium[3]). Schmelzp. 41—43°. Sehr flüchtig; löslich in organischen Lösungsmitteln. Starkes Oxydationsmittel.

Benzoylacetylsuperoxyd $C_6H_5CO_2 \cdot OCOCH_3$ aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid[4]). Schmelzp. 37—39°, Nadeln aus Ligroin; löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol, fast unlöslich in H_2O. In Lösung leicht zersetzlich. Bei 95—100° explosiv. Antisepticum („Benzoson")[5]). — Wirkung auf die photographische Platte[6]).

Benzoylnitrat $C_6H_5CO_2NO_2$ aus Benzoylchlorid und Silbernitrat bei niedriger Temperatur[7]). Leicht zersetzliches Öl. Nitrierungsmittel[8]). Wirkung auf Amine[9]).

Benzamid $C_6H_5CONH_2$ entsteht aus Hippursäure durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser[10]); wird dargestellt aus Benzoylchlorid und Ammoniak[11]), durch Erhitzen von Benzoesäure und Rhodanammonium auf 150—170°[12]) oder von Benzonitril mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung[13]). Monokline Tafeln, Schmelzp. 130°[14]); 128°. Spez. Gew. 1,341 bei 4°. Molekulare Verbrennungswärme 851,9 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[15]). Löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und heißem Wasser. Durch wasserentziehende Mittel oder durch PCl_5 in der Hitze geht es in Benzonitril über; beim Erhitzen mit Brom und H_2O auf 120° entsteht m-Brombenzoesäure; durch Einwirkung 40proz. Formaldehydlösung auf Benzamid entsteht n-Methylolbenzamid $C_6H_5CONHCH_2OH$[16]) (Tafeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 104—106°). Bildet Salze, Derivate und Substitutionsprodukte. Benzamid ruft alkoholartige Narkose hervor[17]); Einführung von Alkylgruppen in die NH_2-Gruppe beeinträchtigt diese Wirkung[18]). Wird durch das Enzym der Leber gespalten. Im menschlichen Organismus erfolgt Spaltung in NH_3 und C_6H_5COOH[19]), im tierischen Organismus (Hund) veranlaßt Benzamid eine gesteigerte Harnstoff- und Schwefelsäureausscheidung[20]). Benzamid tritt im Hundeharn auf nach Einnahme von Benzaldehyd und Natriumbenzoat[21]). — Die Semicarbazidverbindung („Kryogenin"), ein weißes, bitterschmeckendes Pulver vom Zersetzungsp. über 120°, welches in H_2O wenig löslich ist, findet Verwendung als Antipyreticum.

Dibenzamid $(C_6H_5CO)_2NH$ aus Benzonitril durch P_2O_5 und konz. H_2SO_4[22]), aus Benzamidnatrium und Benzoylchlorid[23]) oder Benzoesäureäthylester[24]). Rhomben aus Benzol.

[1]) Nencki u. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 493 [1899]. — Pechmann u. Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1511 [1894].

[2]) Frey, Pharmaz. Centralhalle **40**, 209 [1899].

[3]) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 858 [1900]. — Loevenhart, Therapeut. Monatshefte **19**, 426 [1905].

[4]) Nef, Annalen d. Chemie **298**, 280 [1897]. — Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1583 [1900].

[5]) Freer, Amer. Chem. Journ. **27**, 161 [1905]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 351.

[6]) Brooks, Chem. Centralbl. **1910**, I, 720.

[7]) Francis, Proc. Chem. Soc. London **21**, 302 [1873].

[8]) Francis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3798 [1906].

[9]) Butler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3804 [1906].

[10]) Fehling, Annalen d. Chemie **28**, 48 [1838]. — Schwarz, Annalen d. Chemie **75**, 195 [1850].

[11]) Lehmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 406 [1893].

[12]) Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 113 [1873].

[13]) Rabaut, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1076 [1899].

[14]) Lumsden, Journ. Chem. Soc. London **87**, 90 [1905].

[15]) Bertoli, Gazzetta chimica ital. **15**, 400 [1885].

[16]) Einhorn, Annalen d. Chemie **343**, 207 [1905].

[17]) Nebelthau, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 451 [1895].

[18]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906, S. 117.

[19]) Nencki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1**, 420 [1873].

[20]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 1 [1877].

[21]) Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 203 [1890].

[22]) E. Fischer u. Troschke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 708 [1880].

[23]) Titherley, Journ. Chem. Soc London **79**, 395 [1901]. — Blacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2355 [1895].

[24]) Titherley, Proc. Chem. Soc. London **18**, 186 [1870].

Schmelzp. 148°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. Wirkt narkotisch wie Benzamid. Erscheint nach Einnahme des Natriumsalzes als Hippursäure im Harn[1]).

Tribenzamid $(C_6H_5CO)_3N$ aus Benzamidnatrium und Benzoylchlorid[2]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 207—208°; 202°. Sublimiert unzersetzt. Tribenzamid bildet sich bei der Benzoylierung des Harns[3]).

Benzoylanilid $C_6H_5CONHC_6H_5$ durch Erhitzen molekularer Mengen von Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid und Anilin auf 180—225°[4]). Blättchen, Schmelzp. 160—161°. Destilliert unzersetzt. Schwer löslich in Äther.

Benzoylharnstoff $C_6H_5CONHCONH_2$ aus Harnstoff und Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid[5]). Blätter aus Alkohol vom Schmelzp. 215°. Löslich in Alkohol, heißem H_2O und Alkohol. Wird im Organismus gespalten, die Benzoesäure erscheint als Hippursäure im Harn[1]).

Dibenzoylharnstoff $(C_6H_5CONH)_2CO$ aus Benzamid und Phosgen $COCl_2$ bei 170°[6]) oder aus Guanidincarbonat, Benzoylchlorid und NaOH[7]). Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 210°.

Benzoylurethan $C_6H_5CONHCOOC_2H_5$ aus Urethan und Benzoylchlorid bei Pyridingegenwart[8]). Schmelzp. 110—111°.

Benzoylcyanid C_6H_5COCN aus Benzoesäureanhydrid und KCN bei 190°[9]). Tafeln, Schmelzp. 32—33°. Siedep. 206—208°. Zerfällt durch Alkali in Blausäure und Benzoesäure.

Bisbenzoylcyanid

$$\begin{matrix} H_5C_6C\cdot CN \\ O< \quad >O \\ H_5C_6C\cdot CN \end{matrix}$$

entsteht durch Eintragen von C_6H_5COCl in eine gekühlte Lösung von wasserfreier Blausäure und Pyridin[10]). Schmelzp. 99—100° (aus Methylalkohol). Siedep. 220° bei 15 mm.

Tribenzoylcyanid $(C_6H_5COCN)_3$. Nadeln vom Schmelzp. 194°[11]) (Nef).

Benzoylisocyanat $C_6H_5CO\cdot N:CO$ aus Benzoylchlorid und Silbercyanat[12]). Schmelzp. 25—26°. Siedep. 88° bei 10 mm.

Benzoylcyanamid $C_6H_5CONHCN$ aus Natriumcyanamid und C_6H_5COCl in ätherischer Lösung[13]). Schmelzp. 126°. Prismen aus Aceton.

Benzoylrhodanid $C_6H_5CO\cdot N:CS$ aus Rhodanblei und Benzoylchlorid[14]).

Benzhydroxamsäure $C_6H_5C:(NOH)\cdot OH$ aus Hydroxylamin und Äthylbenzoat bei Gegenwart von Natriumäthylat[15]). In Alkohol und H_2O lösliche Blättchen oder Tafeln. Schmelzp. 124—125°.

Dibenzhydroxamsäure $(C_6H_5CO)_2:NOH$ aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin[16]), auch bei Sodagegenwart[17]); aus Benzhydroxamsäure und KCN[18]). Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 155—156°[19]); 158—159°; 161°. Löslich in heißem Alkohol.

---

[1]) Koehne, Inaug.-Diss. Rostock 1894, S. 39.

[2]) Curtius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3041 [1890].

[3]) Ellinger u. Riesser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 271 [1909].

[4]) Nägeli, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 893 [1894]. — R. Meyer u. Sundmacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2123 [1899].

[5]) Zinin, Annalen d. Chemie **92**, 404 [1854]. — Gauther, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 305.

[6]) E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **5**, 58 [1872].

[7]) Walther u. Wlodkowski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 269 [1899].

[8]) v. Pechmann u. Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2383 [1895].

[9]) Nef, Annalen d. Chemie **287**, 306 [1895]. — Wislicenus u. Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4169 [1908].

[10]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1024 [1898]. — Diels u. Pillow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1893 [1908].

[11]) Diels u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1655 [1907].

[12]) Billeter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3218 [1903].

[13]) Gerlich, Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 272 [1876]. — Buddens, Journ. f. prakt. Chemie [2] **42**, 84 [1890].

[14]) Dixon, Journ. Chem. Soc. London **75**, 379 [1899].

[15]) Haurenaud, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1272 [1889]. — Franzen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2465 [1909].

[16]) Lossen, Annalen d. Chemie **161**, 351 [1872].

[17]) Mohr, Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 133 [1905].

[18]) Marquis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1398 [1905].

[19]) Franzen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2465 [1909].

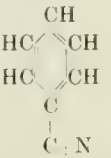
Benzoylacetoxim $C_6H_5CO \cdot NO : C(CH_3)_2$ (stabile Form) aus Benzoylchlorid und Acetoxim oder Acetoximnatrium[1]). Tafeln aus Äther. Schmelzp. 43—44°. — $C_6H_5CON \overset{O}{} C(CH_3)_2$ (labile Form) Öl[2]).

Benzonitril, Phenylcyanid.

Mol.-Gewicht 103,06.

Zusammensetzung: 81,51% C, 4,90% H, 13,59% N.

C_6H_5CN.



Vorkommen: Im Steinkohlenteeröl[3]). Bildet sich bei der trocknen Destillation von Ammoniumbenzoat[4]) oder Einwirkung wasserentziehender Mittel[5]); aus Benzamid durch Phosgen[6]) oder Phosphorpentoxyd[7]); aus Benzoesäure und Rhodankalium[8]); durch Destillation von Anilin und Oxalsäure[9]); aus Formaldehyd durch Zinkstaub im Wasserstoffstrom[10]); aus Benzol und Cyangas[11]) oder Chlorcyan[12]); aus Hippursäure bei 240°[13]).

Darstellung: Wird dargestellt aus Benzoesäure und Bleirhodanid[14]) oder aus Diazobenzolchlorid, Kupfersulfat und KCN in wässeriger Lösung[15]).

Physiologische Eigenschaften. Benzonitril ist ein Blutgift; in den tierischen Organismus eingeführt, verursacht es heftige Krämpfe und Herzlähmung, jedoch ist die Wirkung vom Magen aus unsicher[16]). Die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harn wird vermehrt (per os beim Hunde)[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 190—191° bei 760 mm; 69° bei 10 mm. Schmelzp. —12,9°. Spez. Gew. 1,0102 bei 15°; 1,0230 bei 0°. Molekulare Verbrennungswärme 865,9 Cal. Molekulares Brechungsvermögen 51,24. Magnetisches Drehungsvermögen 11,85 bei 15,7°. Molekulare Siedepunktserhöhung 36,5°. Dielektrizitätskonstante[17]). Löslich in Alkohol und Äther und in (100 T.) heißem H_2O. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt Benzonitril in C_6H_5COOH und NH_3; durch verdünnte Kalilauge bei 40° bildet es Benzamid. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren, bei gewöhnlicher Temperatur Kyaphenin $(C_6H_5CN)_3$, bei Zusatz von H_2O Dibenzamid; durch Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen Basen, beim Erwärmen mit $AlCl_3$ Kyaphenin, dieses entsteht auch beim Kochen mit Zinkäthyl oder durch Natriumeinwirkung. Alkoholische Salzsäure und Zink oder heiße Natriumäthylatlösung[18]) reduzieren

---

[1]) Jauny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 171 [1883].

[2]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3227 [1898].

[3]) Krämer u. Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 83 [1890].

[4]) Fehling, Annalen d. Chemie **49**, 91 [1844].

[5]) Wöhler, Annalen d. Chemie **192**, 362 [1878]. — Anschütz u. Schultz, Annalen d. Chemie **196**, 48 [1879]. — Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 307 [1869].

[6]) Einhorn u. Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3647 [1902].

[7]) Hofmann u. Buckton, Annalen d. Chemie **100**, 155 [1856].

[8]) Letts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 673 [1872].

[9]) Hofmann, Annalen d. Chemie **142**, 125 [1867].

[10]) Gasiorowski u. Merz, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 33.

[11]) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 753 [1877].

[12]) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 528 [1884].

[13]) Limpricht u. Uslar, Annalen d. Chemie **88**, 133 [1853]. — Gößmann, Annalen d. Chemie **100**, 74 [1856].

[14]) Krüß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1766 [1884]. — Tingle, Amer. Chem. Journ. **1**, 35, 87 [1906]. — Reid, Amer. Chem. Journ. **43**, 162 [1910].

[15]) Sandmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2653 [1884].

[16]) Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 95 [1883]; Annal. di chim. med.-farm. [4] **1**, 105 [1885].

[17]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

[18]) Mendius, Annalen d. Chemie **121**, 144 [1862]. — Spica, Jahresber. d. Chemie **1880**, 413. — Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1709 [1887].

zu Benzylamin. Katalytische Reduktion[1]). Verbindet sich mit Metallchloriden[2]), mit HBr, H_2S, Hydrazin.

Substitutionsprodukte der Benzoesäure: Halogensubstitutionsprodukte. Diese werden direkt durch Chlorieren, Bromieren usw. der Benzoesäure dargestellt, es entstehen dabei meist die m-Derivate, oder durch Oxydation der Substitutionsprodukte des Toluols oder der Homologen (oder Derivate) des Benzols mit einer Seitenkette, ferner aus den Amino- (oder Nitro-) benzoesäuren durch Überführung in die Diazoderivate und Ersatz des Stickstoffs durch Halogen; die Halogene sind an den Benzolkern ebenso fest gebunden wie in den Substitutionsprodukten des Toluols (Halogen im Kern). Durch die Alkalischmelze, leichter durch Natriumamalgam gelingt ihre Entfernung. Eintritt von Halogen in den Kern steigert die Giftwirkung der Benzoesäure[3]) (analog der Salicylsäure). Die hämolytische Wirkung isomerer substituierter Benzoesäuren[4]).

Fluorbenzoesäuren $C_6H_4Fl \cdot COOH$.

o-Fluorbenzoesäure. Aus o-Fluortoluol durch Oxydation[5]); aus o-Diazoaminobenzoesäure durch FlH[6]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 117—118°. Löslich in Alkohol und Äther. — $Ca(C_6H_4FlCO_2)_2$. — $Ba(C_6H_4FlCO_2)_2 + H_2O$, löslich in H_2O.

m-Fluorbenzoesäure. Aus dem Diazopiperidid der m-Aminobenzoesäure durch HFl[5]); aus m-Diazoaminobenzoesäure durch rauchende HFl[6]). Blättchen aus H_2O. Schmelzp. 123—124°. Elektrisches Leitungsvermögen[7]). Geht in den Hundeharn über als m-Fluorhippursäure[8]). — $C_6H_4FlCO_2Na$. — $(C_6H_4FlCO_2)_2Ca + 3H_2O$, löslich in H_2O. — $(C_6H_4FlCO_2)_2Ba + 3H_2O$. — $C_6H_4FlCO_2Ag$.

p-Fluorbenzoesäure. Durch Oxydation des p-Fluortoluols[5]), vermittels Chromsäure bei 160°[9]); aus p-Diazoaminobenzoesäure durch rauchende HFl[6]). Prismen aus H_2O. Schmelzp. 182°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O. Wird durch konz. HNO_3 nitriert. — $(C_6H_4FlCO_2)_2Ca + 3H_2O$, löslich in H_2O. — $(C_6H_4FlCO_2)_2Ba + 2H_2O$, löslich in H_2O. — $C_6H_4FlCO_2Ag$.

Chlorbenzoesäuren $C_6H_4ClCOOH$.

o-Chlorbenzoesäure. Aus Anthranilsäure durch Diazotierung mit $NaNO_2$ bei Gegenwart von HCl und Eintragen in eine Kupferchloridlösung[10]); aus Benzoesäure durch Chlorierung mittels Alkali und Chlor oder Hypochlorit[11]); aus o-Chlorhippursäure durch HCl; aus Cl-Substanzen, aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Organomagnesiumverbindung[12]). Nadeln. Schmelzp. 139°; 140°. Elektrisches Leitungsvermögen[7]). Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O. Natriumamalgam führt in Benzoesäure über. — Chlorbenzoesäuren finden sich im Kaninchenharn nach Einnahme von Chlortoluolen[13]). o-Chlorbenzoesäure findet sich nach Einnahme fast quantitativ im Harn wieder; sie ist weniger giftig als die p-Verbindung[14]). — $C_6H_4ClCO_2K + \frac{1}{2}H_2O$. — $(C_6H_4ClCO_2)_2Ca + 2H_2O$, löslich in H_2O. — $(C_6H_4ClCO_2)_2Ba$ (auch $+ 3H_2O$), löslich in H_2O. — $C_6H_4ClCO_2Ag$.

m-Chlorbenzoesäure. Aus Benzoesäure durch Erhitzen mit MnO_2 und rauchender HCl im Rohr auf 150°[15]); aus m-Aminobenzoesäure durch Diazotierung und Kochen mit Kupferchlorürlösung[16]). Prismen. Schmelzp. 153°; 158°. Wenig löslich in H_2O. Elektrisches Leitungsvermögen[17]). Natriumamalgam reduziert zu Benzoesäure. Geht in den Harn als

[1]) Paal u. Roth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1541 [1909].
[2]) Henke, Annalen d. Chemie **106**, 284 [1858]. — Ramberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2578 [1907].
[3]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 365 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 278 [1904].
[4]) Vandevelde, Biochem. Zeitschr. **5**, 358 [1907].
[5]) Swarts, Bulletin roy. Belg., Classe des sc. **1907**, 941.
[6]) Paternò u. Olivieró, Gazzetta chimica ital. **12**, 91 [1882].
[7]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 258 [1889].
[8]) Coppola, Gazzetta chimica ital. **13**, 521 [1883].
[9]) Wallach, Annalen d. Chemie **235**, 263 [1886].
[10]) Graebe, Annalen d. Chemie **276**, 54 [1893].
[11]) Lossen, D. R. P. 146 174 [1902].
[12]) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1138 [1903].
[13]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 365 [1902].
[14]) Hildebrandt, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1901**, 543.
[15]) Hübner u. Weiß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 175 [1873].
[16]) Hollemann u. Lehmkuhl, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 201 [1900].
[17]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 255 [1889].

m-Chlorhippursäure. — $(C_6H_4ClCO_2)_2Ca + 3\,H_2O$. — $(C_6H_4ClCO_2)_2Ba + 4\,H_2O$, löslich in H_2O. — $C_6H_4ClCO_2Ag$.

p-Chlorbenzoesäure. Durch Oxydation von p-Chlortoluol mit $KMnO_4$ in wässeriger Lösung[1]) oder mit MnO_2 und verdünnter H_2SO_4[2]). Sublimiert in Tafeln oder Prismen. Schmelzp. 243°; 235°[3]). Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in H_2O. Spez. Gew. 1, 541 bei 24°. Elektrisches Leitungsvermögen (Ostwald). — $C_6H_4ClCO_2Na$. — $(C_6H_4ClCO_2)_2Ca + 3\,H_2O$. — $(C_6H_4ClCO_2)_2Ba + 4\,H_2O$. — $C_6H_4ClCO_2Ag$.

Brombenzoesäuren $C_6H_4BrCOOH$.

o-Brombenzoesäure. Darstellung analog der o-Chlorverbindung aus Anthranilsäure[4]). Nadeln aus H_2O; Schmelzp. 150°; 148°. Elektrisches Leitungsvermögen (Ostwald). Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O. — Salze[5]).

m-Brombenzoesäure. Aus Benzoesäure, Brom und H_2O durch Erhitzen auf 130—160° während einiger Tage[6]); aus Benzoesäure und HOBr durch Schütteln[7]); aus Benzoesäure und Brom bei 260° bei Gegenwart von Eisen[8]). Nadeln; Schmelzp. 155°. Löslich in Alkohol und Äther. Elektrisches Leitungsvermögen (Ostwald). — Salze[9]).

p-Brombenzoesäure. Aus p-Bromtoluol durch Oxydation mittels Kaliumbichromat[10]). Nadeln aus Äther oder Blättchen aus H_2O. Schmelzp. 252°. Löslich in Alkohol und Äther. Geht in den Harn als p-Bromhippursäure. $(C_6H_4BrCO_2)_2Ca + H_2O$. — $(C_6H_4BrCO_2)_2Ba$, löslich in H_2O. — $(C_6H_4BrCO_2)_2Pb + H_2O$. — $C_6H_4BrCO_2Ag$.

Jodbenzoesäuren C_6H_4JCOOH.

o-Jodbenzoesäure. Aus o-Jodtoluol durch Oxydation mit verdünnter HNO_3[11]). Nadeln. Schmelzp. 162°. Löslich in Alkohol, Äther, schwer in H_2O. Findet sich im Hundeblut nach Verfütterung von Jodalbuminen[12]). In verdünnter Lösung injiziert unschädlich[13]). $(C_6H_4JCO_2)_2Ca + 2\,H_2O$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Ba + 6\,H_2O$, löslich in H_2O.

m-Jodbenzoesäure. Aus m-Aminobenzoesäure in schwefelsaurer Lösung durch konz. Jodkaliumlösung und Einleiten von HNO_2 in der Hitze[14]). Nadeln. Schmelzp. 186—187°. Schwer löslich in H_2O. Elektrisches Leitungsvermögen[15]). Rauchende HNO_3 erzeugt Jodosobenzoesäure $C_6H_4(JO)COOH$. — $C_6H_4JCO_2Na + H_2O$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Mg + 4\,H_2O$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Ca + 2\,H_2O$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Ba + 4\,H_2O$.

p-Jodbenzoesäure. Durch Oxydation von p-Jodtoluol mittels Chromsäure[16]). Blättchen, Schmelzp. 265—266°. $C_6H_4JCO_2Na + \frac{1}{2}\,H_2O$. — $C_6H_4JCO_2K$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Ca + H_2O$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Sr + H_2O$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Ba + 1^1/_2\,H_2O$. — $(C_6H_4JCO_2)_2Zn + 4\,H_2O$.

Nitrobenzoesäuren $C_6H_4NO_2COOH$.

Die Darstellung der Nitrobenzoesäuren erfolgt durch Nitrierung der Benzoesäure, dabei entsteht wesentlich die m-Verbindung, weniger o- und p-Verbindung; die Nitrile der drei Säuren entstehen beim Eintragen der Lösungen von o-, m-, p-Nitrodiazobenzolchlorid in eine Lösung von Kaliumkupfercyanür[17]), die Nitrile verseift man durch NaOH.

Über hämolytische Wirkungen der Nitrobenzoesäuren[18]), die o-Verbindung wirkt am stärksten hämolytisch. Gegen Reduktionsmittel verhalten die Nitroverbindungen sich wie das Nitrobenzol. Löslichkeit und Analyse von Gemischen der drei Nitrobenzoesäuren[19]).

[1]) Ullmann, Amer. Chem. Journ. **16**, 533 [1894].
[2]) Montague, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 105 [1905].
[3]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 50 [1906].
[4]) Graebe, Annalen d. Chemie **276**, 56 [1893].
[5]) Rahlis, Annalen d. Chemie **198**, 99 [1879].
[6]) Hübner, Ohly u. Philipp, Annalen d. Chemie **143**, 233 [1867].
[7]) Stark, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 670 [1910].
[8]) Wheeler u. Mac Farland, Amer. Chem. Journ. **19**, 364 [1897].
[9]) Reinecke, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 367.
[10]) Jackson u. Rolfe, Amer. Chem. Journ. **9**, 84 [1887]. — Errera, Gazzetta chimica ital. **17**, 213 [1887].
[11]) Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1007 [1874].
[12]) Mosse u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 427 [1902/03].
[13]) Loevenhart u. Grove, Journ. Pharm. and exper. Ther. **1910**, I, 289.
[14]) Grothe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 324 [1878].
[15]) Bethmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **5**, 389 [1890].
[16]) Körner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 327.
[17]) Sandmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1492 [1885].
[18]) Vandevelde, Biochem. Zeitschr. **5**, 358 [1907].
[19]) Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 329, 335 [1898]; **18**, 268 [1899]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, 79 [1900].

o-Nitrobenzoesäure. Durch Nitrierung der Benzoesäure mittels Salpeter und konz. Schwefelsäure[1]; durch Oxydation von o-Nitrotoluol[2]; aus o-Nitrobrenztraubensäure durch $KMnO_4$[3]; aus o-Nitrotoluol[4] und o-Nitrobenzaldehyd[5] durch den tierischen Organismus neben Uronitrotoluolsäure $C_{14}H_{19}O_3N_{10} - 2^1/_2\,H_2O$. Isolierung aus dem Harn[6]. — Nadeln aus H_2O; Schmelzp. 147°. Spez. Gew. 1,575 bei 4°. Neutralisationswärme 17,266 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[7]. Löslich in Alkohol und Äther, wenig in H_2O, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Reduktion der Säure durch alkalische Zinnoxydullösungen[8], durch Zinkstaub und Natronlauge[9]; Veresterung[10]. Schmeckt intensiv süß. o-Nitrobenzoesäure tötet in 1 proz. Lösung Algen und Infusionstiere[11]. — $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ca - 2\,H_2O$, in H_2O löslich. — $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 3\,H_2O$, löslich in H_2O. — $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Pb + H_2O$. — $C_6H_4NO_2CO_2Ag$, löslich in H_2O.

m-Nitrobenzoesäure. Durch Nitrierung der Benzoesäure durch HNO_3 (1,5)[12]; aus m-Nitrobenzaldehyd durch Hypochlorite bei Alkaligegenwart[13]; Trennung der o- von der m-Verbindung[14]. Blättchen aus H_2O oder Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 141° (stabile Modifikation), außerdem existieren noch zwei labile Modifikationen[15]. Spez. Gew. 1,494 bei 4°. Elektrisches Leitungsvermögen (Ostwald). Lösungs- und Neutralisationswärme[16]. Löslich in Alkohol und Äther, wenig in H_2O. Geht in den Harn als m-Nitrohippursäure[17]. Salze[18].

p-Nitrobenzoesäure (Nitrodracylsäure). Tritt im Harn auf nach Verfütterung von p-Nitrotoluol, Isolierung[19]. Wird dargestellt aus p-Nitrotoluol durch $KMnO_4$ in wässeriger Lösung[20], oder durch CrO_3 in schwefelsaurer Lösung[21], oder durch elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von Mangansalzen[22]. Blättchen aus H_2O vom Schmelzp. 238°. Elektrisches Leitungsvermögen[7]. Neutralisationswärme (durch Natronlauge) 18,787 Cal. Wenig löslich in H_2O, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Zinkstaub und nachfolgende Behandlung mit Eisenchloridlösung führen in p-Nitrosobenzoesäure über $C_6H_4NOCOOH$[23]. Salze[24].

Aminobenzoesäuren $C_6H_4NH_2COOH$.

Von den Aminosäuren findet sich die o-Aminobenzoesäure und diese nur als Ester in der Natur. Die Aminosäuren werden durch Reduktion der betreffenden Nitroverbindungen dargestellt oder aus den Acetyl-Toluidinen durch $KMnO_4$ bei Gegenwart von Magnesiumsulfat[25].

[1]) Ernst, Jahresber. d. Chemie **1860**, 299. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 862 [1877]. — Grieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1871 [1877].

[2]) Monnet, Rèverdin u. Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 443 [1879]. — Lauth, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 133 [1904]; Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 179 589 [1899].

[3]) Reißert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1041 [1897].

[4]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 47 [1878].

[5]) Sieber u. Smirnow, Monatshefte f. Chemie **8**, 88 [1887].

[6]) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1673 [1874]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 47 [1878].

[7]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 259 [1889].

[8]) Goldschmidt u. Eckardt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 385 [1906].

[9]) Freundler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 289 [1904]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 449 [1904].

[10]) Kailan, Annalen d. Chemie **351**, 186 [1907].

[11]) Bokorny, Chem.-Ztg. **20**, 963 [1898].

[12]) Hübner, Annalen d. Chemie **222**, 72 [1883].

[13]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 211 959 [1908].

[14]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 100 [1898].

[15]) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1879**, 677.

[16]) Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 259 [1879].

[17]) Bertagnini, Annalen d. Chemie **78**, 100 [1851].

[18]) Mulder, Annalen d. Chemie **34**, 297 [1840]. — Sokolow, Jahresber. d. Chemie **1864**, 343. — Lloyd u. Sudborough, Journ. Chem. Soc. London **75**, 594 [1899]. — Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1258 [1877].

[19]) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1673 [1874].

[20]) Michael u. Norton, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 580 [1877].

[21]) Schlosser u. Skraup, Monatshefte f. Chemie **2**, 519 [1881].

[22]) Böhringer & Söhne, D. R. P. 117 129 [1899].

[23]) Alway, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 333 [1904].

[24]) Beilstein u. Wilbrand, Annalen d. Chemie **128**, 258 [1863]. — Sokolow, Jahresber. d. Chemie **1864**, 343. — Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 25 [1876].

[25]) Ullmann u. Uzbachian, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1797 [1903].

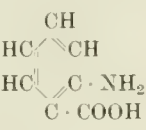
In physiologischer Beziehung sind die Aminosäuren wenig different (per os); Eintritt von Methyl in die Amidogruppe steigert die Giftigkeit; die o-Verbindung ist am stärksten hämolytisch wirksam[1]). Die Aminosäuren sind fest, löslich in H_2O; sie geben Verbindungen mit Basen und Mineralsäuren (nicht mit Essigsäure; Abscheidung der Aminosäuren aus Salzen); der Amidwasserstoff kann durch Säureradikale ersetzt werden. Über Löslichkeit, Reaktion und Verhalten der Säuren[2]).

o-Aminobenzoesäure, Anthranilsäure.

Mol.-Gewicht 137,08.

Zusammensetzung: 61,28% C, 5,16% H, 23,34% O, 10,22% N.

$$C_7H_7O_2N = C_6H_4NH_2COOH.$$



Vorkommen siehe Methylester.

Bildung: Aus Indigo beim Kochen mit KOH[3]).

Darstellung: Aus o-Nitrobenzoesäure durch Reduktion[4]); aus Indigo $C_{16}H_{10}N_2O_2$[5]); ferner aus o-Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2)CH_3$[6]), aus Phtalylhydroxylamin $C_6H_4(CO)_2 : N \cdot OH$ durch Soda[7]), aus Sulfoanthranilsäure[8]), aus Phtalimid $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} NH$[9]), Phtalchlorimid[10]), Phtalhydroxylaminsäure $C_6H_4COOHCO \cdot HN \cdot OH$[11]), aus o-Chlorbenzoesäure[12]).

Physiologische Eigenschaften: Tritt im Harn unverändert auf; verursacht nach subcutaner Einführung Glykosurie bei Menschen und Hunden, bei Fröschen Lähmung des Zentralnervensystems[13]). Sie wirkt von den Aminobenzoesäuren am stärksten hämolytisch (Vandevelde). Die acetylierten Ester erscheinen im Harn ohne Acetylgruppe[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen vom Schmelzp. 144° bis 145°. Sublimiert gegen 100°. Elektrisches Leitungsvermögen[15]). Neutralisationswärme (durch Natronlauge) 17,163 Cal. Leicht löslich in Alkohol, weniger in H_2O und Äther. Die wässerige Lösung schillert blau und ist von süßem Geschmack. Über Fluorescenz verschiedener Lösungen[16]). Anthranilsäure zerfällt bei einstündigem Erhitzen auf 205—210° in Anilin und CO_2; sie ist durch Reduktionsmittel spaltbar; Natrium in Fuselöllösung reduziert zu o-Aminohexahydrobenzoesäure $C_6H_{10}NH_2COOH$[17]). In Chinolinderivate überführbar durch Erhitzen mit Benzophenon oder durch Kochen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure. Durch Einwirkung von Formaldehyd entstehen Methylenanthranilsäure $C_6H_4N : CH_2COOH$, Schmelzp.

[1]) Vandevelde, Biochem. Zeitschr. **5**, 358 [1907]. — Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 365 [1902/03]; **7**, 432 [1905/06].

[2]) Oechsner de Coninck, Annales de Chim. et de Phys. [7] **4**, 528 [1895]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 100 [1895].

[3]) Fritsche, Annalen d. Chemie **39**, 83 [1841].

[4]) Freundler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 289 [1904]. — E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2063 [1896]. — Goldberger, Chemisches Centralbl. **1900**, II, 1014.

[5]) Liebig, Annalen d. Chemie **39**, 91 [1841].

[6]) Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 775 [1902]. — Preuß u. Binz, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **1900**, 385. — Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 114 839 [1899]. — Höchster Farbwerke, D. R. P. 136 788 [1902]. — Basler Chemische Fabrik, D. R. P. 130 301, 130 681 [1901].

[7]) Basler Chemische Fabrik, D. R. P. 130302. — Friedländer VI, 151 [1901].

[8]) Kalle & Co., D. R. P. 146 716 [1902].

[9]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 55 988 [1890]. — Basler Chemische Fabrik, D. R. P. 139 218 [1902].

[10]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 133 950 [1901].

[11]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 136 788 [1902].

[12]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 145 604 [1904].

[13]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**. — Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 365 [1902/03].

[14]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906, S. 119.

[15]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 261 [1889].

[16]) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1693 [1898].

[17]) Einhorn u. Meyenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2470 [1894].

165 [1]), 150° [2]), oder Methylendianthranilsäure $HOOCC_6H_4NH \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_4COOH$, Schmelzp. 157° [3]); diese Verbindungen besitzen desinfizierende Eigenschaften. Einwirkung von $POCl_3$ [4]), von $COCl_2$ [5]) auf Anthranilsäure. Reduktion durch Natriumamalgam zu o-Aminobenzylalkohol [6]). Veresterung durch alkoholische HCl [7]), durch Dimethylsulfat [8]), Vergleich der verschiedenen Methoden [9]). Kondensiert sich mit Malonsäurediäthylester [10]), mit p-Dimethylaminobenzaldehyd [11]), mit Brenztraubensäure [12]), mit Bernsteinsäureanhydrid [13]). Findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Salze [14]): $Ba(C_7H_6O_2N)_2$, löslich in H_2O. — $Pb(C_7H_6O_2N)_2$, löslich in H_2O und Alkohol. — $Cu(C_7H_6O_2N)_2$, unlöslich in H_2O. — $AgC_7H_6O_2N$.

Verbindungen mit Säuren [15]): $C_7H_7O_2N$, HCl, Schmelzp. 193–194° unter Zersetzung. — $C_7H_7O_2N$, HNO_3. — $(C_7H_7O_2N)_2$, $H_2SO_4 + 2\,H_2O$. Schmelzp. 188°. — $C_7H_7O_2N$, H_3PO_4. — Oxalat: $(C_7H_7O_2N)_2$, $(COOH)_2$.

Verbindungen mit Alkaloiden [16]): Anthranilsaures Brucin $C_{23}H_{26}O_4N_2C_7H_7O_2N + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, Schmelzp. 132°.

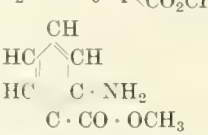
Anthranilsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}ON_2C_7H_7O_2N$, Schmelzp. 166–167°; $C_{19}H_{22}ON_2(C_7H_7O_2N)_2 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$, Schmelzp. 97—98°

Anthranilsäuremethylester.

Mol.-Gewicht 151,10.

Zusammensetzung: 63,54% C, 6,01% H, 21,18% O, 9,27% N.

$$C_8H_9O_2N = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO_2CH_3\end{cases}.$$



Vorkommen: Im Citrusblütenöl [17]), im Jasminblütenöl [18]), im Bergamotteblätteröl [19]), im Tuberosenblütenöl [20]), im Ylang-Ylangöl [21]), im Neroliöl [22]), im Gardeniaöl [23]), in süßen Pomeranzenschalen [24]) und Orangeschalenöl [25]).

[1]) Farbwerke Mühlheim, D. R. P. 117 924 [1899].

[2]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 158 090 [1903]. — Heller u. Fiesselmann, Annalen d. Chemie **324**, 118 [1902]. — Goldschmidt, Chem.-Ztg. **26**, 179 [1902].

[3]) Heller, D. R. P. 138 393 [1901].

[4]) Uhlfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1824 [1903]. — Anschütz u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3463—3470 [1902].

[5]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2166 [1899].

[6]) Langguth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2062 [1905].

[7]) Kailan, Monatshefte f. Chemie **27**, 997 [1906].

[8]) Ullmann, Annalen d. Chemie **327**, 104 [1903]. — Willstätter u. Kahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 401 [1904].

[9]) Houben u. Brassert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3233 [1906].

[10]) v. Pollack, Monatshefte f. Chemie **26**, 327 [1905].

[11]) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2353 [1908].

[12]) Kowalski u. v. Niementowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1190 [1897].

[13]) Auwers, Annalen d. Chemie **292**, 191 [1896].

[14]) Hübner u. Petermann, Annalen d. Chemie **149**, 148 [1869].

[15]) Kubel, Annalen d. Chemie **102**, 236 [1857].

[16]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1388 [1908].

[17]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 350 [1899]. — E. u. H. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1213 [1899]. — Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1900**, I, 906; II, 969.

[18]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2611 [1899]; **33**, 1585 [1900]; **34**, 291 [1901]; **37**, 1457 [1904]. — Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2281 [1901].

[19]) Gouilly, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1207.

[20]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 74; II, 68. — Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1459 [1903].

[21]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 79.

[22]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 52; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1043.

[23]) Parone, Bolletino chem. farmac. **41**, 489; Chem. Centralbl. **1902**, II, 703.

[24]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1900**, I, 18.

[25]) Schimmel & Co., Chem. Centralbl. **1900**, I, 906.

Darstellung: Aus Anthranilsäure durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung[1]) oder durch Esterifizierung der Säure mittels konz. Schwefelsäure[2]); ferner aus Acetanthranilsäure oder deren Salze[3]), oder aus Isatosäureanhydrid $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH\cdot CO \\ \diagdown CO\cdot O\end{matrix}$ durch Methylalkohol bei 140° [4]).

Bestimmung: Titration des diazotierten Esters mit β-Naphtol[5]). — Quantitative Bestimmung in ätherischen Ölen[5]): Der Ester wird als in trocknem, kaltem Äther unlösliches Sulfat gefällt, die gebundene Schwefelsäure durch Titration mit $\frac{n}{2}$ KOH bestimmt und aus der beim darauffolgenden Verseifen mit alkoholischer KOH verbrauchten Anzahl (a) ccm $\frac{n}{2}$ KOH und dem Gewicht (S) des angewandten Öles der Gehalt (x) des Öles an Ester berechnet nach der Formel $x = \frac{100\cdot a\cdot 0{,}0755}{s}$. — Nachweis des Esters durch Phenylisosulfocyanat[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flächenreiche Krystalle. Schmelzp. 25,5°; Siedep. 124—125° bei 9 mm (Ester aus Neroliöl); Schmelzp. 24,5°; Siedep. 132° bei 14 mm (Ester synthetisch dargestellt). Spez. Gew. bei 15° 1,168. Löslich in Alkohol, Äther und Mineralsäuren, weniger in H_2O. Mit Wasserdämpfen flüchtig[7]). Durch Verseifung entstehen die Komponenten. Einwirkung von Formaldehyd[8]). Ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan wird durch den Ester orange gefärbt. Der Geruch des Esters ist orangeblütenähnlich

Salze: $C_8H_9O_2NHCl$, Schmelzp. 178° unter Zersetzung. — $(C_8H_9O_2NHCl)_2PtCl_4$, Nadeln. In H_2O schwer löslich. — $C_8H_9O_2NH_2SO_4$. — Pikrat; Nadeln. Schmelzp. 105—106° [9]).

Anthranilsäureäthylester $C_6H_4NH_2CO_2C_2H_5$. Aus Anthranilcarbonsäure in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas[10]). Schmelzp. 13°. Siedep. 266—268°. — $C_6H_4NH_2CO_2C_2H_5HCl$, Nadeln vom Schmelzp. 170°. Sublimiert nicht unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt an H_2O alle HCl ab.

Phenylester $C_6H_4NH_2CO_2C_6H_5$ [7]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 70°. Löslich in Alkohol und Äther.

Anhydrid, Anthranil $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \\ | \\ CO\end{matrix}$ [11]). Aus o-Aminobenzaldehyd durch Oxydation[12]) oder aus o-Nitrobenzaldehyd durch Reduktion[13]). Öl. Siedep. 210—215° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig; riecht nach Pflanzenbasen und Bittermandelöl, verharzt leicht an der Luft; Erwärmen mit Natronhydratlösung führt es in Anthranilsäure über; reduziert Silberlösung und ist selbst reduzierbar zu o-Aminobenzaldehyd durch Ferrosulfat und Ammoniak.

Amid $C_6H_4NH_2CONH_2$ [10]). Blätter vom Schmelzp. 108°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

Nitril $C_6H_4NH_2COCN$ [14]). Schmelzp. 50—51°; 47°.

---

[1]) E. u. H. Erdmann, D. R. P. 110 386 [1898]. — Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 350 [1899].

[2]) Meyer, Monatshefte f. Chemie **25**, 1201 [1904].

[3]) E. u. H. Erdmann, D. R. P. 113 942 [1899].

[4]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2169 [1899]. — Bredt u. Hof, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 28 [1900].

[5]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 24 [1902]. — Hesse u. Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 296 [1901]; **35**, 2355 [1902].

[6]) Freundler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 882 [1904].

[7]) Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 374 [1887].

[8]) Mehner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 533 [1902].

[9]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1904**, II, 67.

[10]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 474 [1884]. — Bamberger u. Goldberger, Annalen d. Chemie **305**, 362 [1899].

[11]) Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4178 [1903]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **77**, 145 [1908]; [2] **80**, 320 [1909]. — Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2459 [1903]. — Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 819, 829 [1903]; **42**, 1647 bis 1723 [1909]; **43**, 122 [1910]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **81**, 254 [1910]. — Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3634 [1903].

[12]) Bamberger u. Demuth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 829 [1903].

[13]) Friedländer u. Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2105 [1882].

[14]) Pinnow u. Sämann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 624 [1896]. — Baerthlein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1714 [1877].

N-Methylanthranilsäure $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_3\\COOH\end{matrix}$. Blättchen vom Schmelzp. 177°; 179°. Wird dargestellt aus Anthranilsäure und Jodmethyl in abs. methylalkohol. Lösung bei Gegenwart von Kalihydrat[1]) oder Soda[2]). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in H_2O. Durch die Kalischmelze entsteht Indigo, beim Erhitzen mit Natriumamid über 300° Indoxyl.[3])

N-Methylanthranilsäuremethylester $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$ kommt in der Natur vor im ätherischen Öl der Früchte von Citrus madurensis, Mandarinenöl[4]), und im Rautenöl[5]). Der Ester entsteht beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit HCl und nachträglichem Erwärmen (Schultz und Flachsländer), oder aus der Säure durch Kochen mit Schwefelsäure und Methylalkohol (Walbaum). In der Kälte erstarrendes Öl. Schmelzp. 18,5—19,5°. Siedep. 256°[6]); bei 15 mm 130—131°. Spez. Gew. bei 15° 1,120. Von nur schwacher physiologischer Wirkung[7]). Der Ester besitzt Jasmingeruch. Chlorhydrat und Sulfat in H_2O leicht löslich. — $(C_9H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$.

N-Methylanthranilsäureäthylester $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Siedep. gegen 270° (Zacharias).

N-Dimethylanthranilsäure $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\CO_2H\end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp. 175°[8]). Stärker toxisch als die p-Verbindung[9]).

N-Äthylanthranilsäure $C_6H_4\begin{matrix}NHC_2H_5\\COOH\end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp. 152—153°[10]).

N-Diäthylanthranilsäure $C_6H_4\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\COOH\end{matrix}$. Schmelzp. 120—121°[11]).

N-Benzylanthranilsäure $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\COOH\end{matrix}$. Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 176°[12]); 173°[13]).

N-Phenylanthranilsäure $C_6H_4\begin{matrix}NHC_6H_5\\COOH\end{matrix}$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 181°[14]); 183—184°[15]).

Acetylanthranilsäure $C_6H_4\begin{matrix}NHCOCH_3\\COOH\end{matrix}$. Nadeln. Schmelzp. 185°[16]); 192°[17]); 179°[18]). Löslich in heißem H_2O und Alkohol, in Äther und Benzol. Wird dargestellt durch Oxydation von Acet-o-Toluid mit $KMnO_4$ bei Magnesiumsulfatgegenwart[19]). — Der Methylester, ein geruch- und geschmackloses Pulver, erscheint nach Verfütterung im Harn als Anthranilsäuremethylester[20]).

[1]) Fortmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 123 [1897]. — Zacharias, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 449 [1891].

[2]) Schultz u. Flachsländer, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 353 [1902]. — Ullmann u. Uzbachian, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1797 [1903]. — Höchster Farbwerke, D. R. P. 145 604 [1902].

[3]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 137 208 [1901], 139 393 [1901].

[4]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 135 [1900]. — Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1900**, II, 28. — Charabot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 85 [1902]. — Charabot u. Laloue, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 996 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 195 [1904]. — Hesse, Chem. Zeitschr. **2**, 403 [1903].

[5]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 47.

[6]) Schroeter u. Eisleb, Annalen d. Chemie **367**, 101 [1909].

[7]) Kleist, Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 125.

[8]) Lauth, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 970 [1893].

[9]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 470 [1907].

[10]) H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **21**, 931 [1900].

[11]) H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **25**, 487 [1904].

[12]) Henze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3059 [1899].

[13]) Houben u. Brassert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3233 [1906].

[14]) Graebe u. Lagodzinski, Annalen d. Chemie **276**, 43 [1893].

[15]) Ullmann Annalen d. Chemie **355**, 312 [1907].

[16]) Bedson, Journ. Chem. Soc. London **37**, 752 [1880].

[17]) Schultz u. Flachsländer, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 353 [1902].

[18]) Gärtner, Annalen d. Chemie **336**, 229 [1904].

[19]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 94629. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 146.

[20]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 121.

Anthranilcarbonsäure (Isatosäureanhydrid) $C_6H_4\begin{matrix}NH\cdot CO\\CO\cdot O\end{matrix}$ wird dargestellt durch Oxydation von Isatin durch Chromsäure in Eisessiglösung[1]; aus anthranilsaurem Natrium und Chlorkohlenoxyd[2], aus Carboxyanthranilsäureisomonoäthylester durch Acetylchlorid[3]. Tafeln aus Aceton. Schmelzp. 240°. Schwer löslich. Zerfällt bei längerem Kochen mit H_2O in CO_2 und Anthranilsäure.

Uranthranilsäure $NH_2CONHC_6H_4COOH$. Aus salzsaurer o-Aminobenzoesäure und Kaliumcyanat[4]).

Benzoylanthranilsäure $C_6H_4{<}\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\COOH\end{matrix}$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 177°; aus der Säure und Benzoylchlorid[5]).

m-Aminobenzoesäure (Benzaminsäure). Wird dargestellt aus m-Nitrobenzoesäure durch H_2S in Ammoniaklösung[6]); bildet sich bei der Reduktion von 3-Nitrophtalsäure[7]). Krystallwarzen vom Schmelzp. 174°. Spez. Gew. bei 4° 1,5105. Elektrisches Leitungsvermögen (Ostwald). Lösungs- und Neutralisationswärme[8]). Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O. Ist durch Oxydations- und Reduktionsmittel spaltbar; beim Glühen mit Ätzkali entstehen Anilin, CO_2 und NH_3. Schmeckt süß. – Geht (per os) teils unverändert, teils als Aminohippursäure und als Uraminobenzoesäure in den Harn[9]) (Mensch, Hund, Kaninchen). Bildet eine Reihe von Salzen mit Mineralsäuren[10]). — $C_6H_4NH_2CO_2Na$. — $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Mg + 7\,H_2O$. — $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Ca + 3\,H_2O$, löslich in H_2O. $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Sr + 2\,H_2O$. $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Ba + 4\,H_2O$. — $(C_6H_4NH_2CO_2)Zn$. — $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Pb$. — $(C_6H_4NH_2CO_2)Cu$. — $C_6H_4NH_2CO_2Ag + H_2O$.

Derivate und Substitutionsprodukte der m-Aminobenzoesäure[11]): **m-Acetaminobenzoesäure** $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_3CO\\CO_2H\end{matrix}$ findet sich im Harn von Kaninchen, denen m-Acettoluid[12]) oder m-Nitrobenzaldehyd[13]) eingegeben wurde. Wird dargestellt aus der m Säure und Essigsäure bei 160°[14]) oder aus dem Natriumsalz und Essigsäureanhydrid[15]). Nadeln, Schmelzp. 248° unter Gasentwicklung. Sublimierbar. Löslich in heißem Alkohol, wenig in H_2O und Äther. Verseifbar durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure.

m-Uraminobenzoesäure $NH_2CONHC_6H_4COOH$ im Kaninchenharn nach Einnahme von m-Aminobenzoesäure; Isolierung aus dem Harn[16]). Wird dargestellt aus salzsaurer m-Säure und der äquivalenten Menge Kaliumcyanat[17]). Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 269—270°. Wenig löslich in H_2O und Äther. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entstehen Harnstoffbenzoesäuren $CO(NHC_6H_4COOH)_2$.

[1]) E. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 485 [1884]. — Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 385 [1887].

[2]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2163 [1899].

[3]) Bredt u. Hof, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 27 [1900].

[4]) Grieß, Journ. f. prakt. Chemie [2] **5**, 371 [1872].

[5]) Brückner, Annalen d. Chemie **205**, 130 [1880].

[6]) Gerhard, Annalen d. Chemie **91**, 188 [1854]. — Zinin, Berzelius' Jahresber. **26**, 450 [1847]. — Schiff, Annalen d. Chemie **101**, 94 [1857]. — Beilstein u. Wilbrand, Annalen d. Chemie **128**, 265 [1863].

[7]) Faust, Annalen d. Chemie **160**, 61 [1871].

[8]) Louguinine, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 259 [1879].

[9]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 113 [1882/83].

[10]) Cahours, Annales de chim. et de Phys. [3] **53**, 322 [1858]. — Voit, Annalen d. Chemie **99**, 102 [1856]. — Beilstein u. Wilbrand, Annalen d. Chemie **128**, 265 [1863]. — Gerland, Annalen d. Chemie **86**, 152 [1853]. — Hübner u. Petermann, Annalen d. Chemie **147**, 263 [1868]. — Harbordt, Annalen d. Chemie **123**, 190 [1862].

[11]) Chancel, Jahresber. d. Chemie **1849**, 358; **1850**, 419. — Schiff, Annalen d. Chemie **201**, 366 [1880]. — Grieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1038 [1872]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 325, 861 [1875].

[12]) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 315 [1888].

[13]) Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 287 [1893].

[14]) Foster, Annalen d. Chemie **117**, 165 [1861].

[15]) Oddo u. Manuelli, Gazetta chimica ital. **26**, II, 484 [1896].

[16]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 93 [1882/83].

[17]) Menschutkin, Annalen d. Chemie **153**, 84 [1870].

p-Aminobenzoesäure. Die p-Säure bildet sich aus p-Nitrobenzoesäure durch Schwefelammonium[1]) oder Zinn und HCl[2]); wird dargestellt aus p-Acetaminobenzoesäure durch konz. HCl[3]) oder aus Oxysuccinyl-p-Aminobenzoesäure durch Kochen mit HCl[4]). Krystalle vom Schmelzp. 186—187°. Löslich in H_2O, Alkohol und Äther. Elektrisches Leitungsvermögen (Ostwald). Neutralisationswärme (des Natriumsalzes) 16,181 Cal. Im Gegensatz zu der o- und m-Verbindung geschmacklos. Durch rauchende HNO_3 entsteht Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$, konz. HCl oder HJ bewirken CO_2-Abspaltung. Natrium in Fuselöllösung reduziert zu p-Aminohexahydrobenzoesäure $C_6H_{10}NH_2COOH$[5]). Kondensationsprodukt mit Formaldehyd: $C_6H_4\begin{matrix}N:CH_2\\COOH\end{matrix}$, H_2O. Zersetzungsp. 207°[6]). Die p-Aminobenzoylgruppe ist ein wesentlicher Bestandteil wichtiger Lokalanästhetica; p-Aminobenzoesäureäthylester, „Anästhesin" siehe unten. — p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol, HCl, „Novocain" $C_6H_4\begin{matrix}NH_2HCl\\CO_2C_2H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}$[7]). Schmelzp. 156°. Löslich in H_2O und Alkohol. Weniger giftig als Cocain und Stovain. — Dimethylaminobenzoyldimethyläthylcarbinol, HCl, „Stovain" $HCl(CH_3)_2:N\cdot H_2C\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}C\begin{matrix}OCOC_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}$[8]), in H_2O löslich. Schüppchen vom Schmelzp. 175°. — Salze[9]): $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Ba$, löslich in H_2O. — $C_6H_4NH_2CO_2PbCH_3CO$ (charakteristisches Salz).

p-Aminobenzoesäuremethylester $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOCH_3\end{matrix}$. Tafeln. Schmelzp. 112°[10]).

p-Aminobenzoesäureäthylester („Anästhesin") $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$[11]). Nadeln vom Schmelzp. 91°. Löslich in Alkohol und Äther, wenig in H_2O. Wirkt anästhesierend[12]); ungiftig. Wird erst bei längerem Kochen mit H_2O oder durch Erwärmen mit Alkali verseift. — $C_9H_{11}O_2NHCl$, „Anästhesin hydrochloricum", in H_2O leicht löslich. Nadeln von stark anästhesierender Wirkung. — Das p-phenolsulfosaure Salz („Subcutin"), Schmelzp. 195°, wird gleichfalls als Anaestheticum und Desinficiens angewandt[13]).

p-Aminobenzoesäureamid $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CONH_2\end{matrix}$. Schmelzp. 182—183°[14]).

p-Methylaminobenzoesäure $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_3\\COOH\end{matrix}$ findet sich im Kaninchenharn nach Fütterung von p-Dimethyltoluidin[15]) oder p-Dimethylaminobenzaldehyd[16]). Aus p-Säure, KOH und CH_3J durch vierstündiges Kochen in Methylalkohol[15]); aus dem Magnesiumsalz des Methylanilins durch 20stündiges Erhitzen auf 140—200°[17]); aus der p-Säure durch Methylsulfat[10]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 161°[18]); 144°[10]); 155—157°[16]).

p-Dimethylaminobenzoesäure $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\COOH\end{matrix}$. Nadeln vom Schmelzp. 235—236°[19])[20]) 238°[18]).

[1]) Fischer, Annalen d. Chemie **127**, 142 [1863].
[2]) Beilstein u. Wilbrand, Annalen d. Chemie **128**, 264 [1863].
[3]) Kaiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2943 [1885].
[4]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 578 [1877].
[5]) Einhorn u. Meyenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2833 [1894].
[6]) H. u. E. Euler, Arkiv för Kemi **1**, 347 [1904].
[7]) Höger, Apothek.-Ztg. **20**, 886 [1905]. — Braun, Deutsche med. Wochenschr. **31**, 1667 [1905].
[8]) Fourneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 766 [1904]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **20**, 481 [1904].
[9]) Beilstein u. Geitner, Annalen d. Chemie **139**, 16 [1866]. — Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 130 [1873].
[10]) Johnston, Proc. Chem. Soc. London **78**, 82 [1906].
[11]) Limpricht u. Saar, Annalen d. Chemie **303**, 278 [1898]. — Einhorn u. Oppenheimer, Annalen d. Chemie **311**, 158 [1900].
[12]) v. Noorden, Berl. klin. Wochenschr. **1902**, Nr. 17. — Ammelburg, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 20 [1903].
[13]) Ritsert, Pharmaz. Ztg. **54**, 797 [1909].
[14]) Beilstein u. Reichenbach, Annalen d. Chemie **132**, 144 [1864].
[15]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 432 [1805/06].
[16]) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1208 [1905].
[17]) Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3978 [1904].
[18]) Houben, Schottmüller u. Brassert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3729 [1909].
[19]) Johnston, Proc. Chem. Soc. London **21**, 156 [1873].
[20]) Michler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 401 [1876].

p-Trimethylaminobenzoesäure $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_3}{CO}\!\!>\!O$. Tafeln vom Schmelzp. 255° [1]). Giftiger als die Dimethylverbindung [2]).

p-Äthylaminobenzoesäure $C_6H_4NH(C_2H_5)COOH$. Schmelzp. 195° (aus H_2O) [3]).

p-Diäthylaminobenzoesäure $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)_2}{COOH}$. Blättchen. Schmelzp. 188° [4]).

p-Acetaminobenzoesäure $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCH_3CO}{COOH}$. Nadeln. Schmelzp. 250° [5]). Löslich in Alkohol.

p-Uramidobenzoesäure $NH_2CONHC_6H_4COOH$. Blättchen. Löslich in heißem Alkohol [6]).

Hydrazinbenzoesäuren $NH_2NHC_6H_4COOH$.

o-Hydrazinbenzoesäure. Aus salzsaurer Anthranilsäure durch Diazotierung mit Natriumnitrit, Zusatz einer konz. schwach alkalischen Lösung von überschüssigem Natriumsulfit, Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, Einleiten von HCl unter Kühlung und Zerlegung des gebildeten Hydrochlorids durch Natriumacetat [7]). Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 249° [8]). Besitzt starke Reduktionsfähigkeit. Bildet mit Säuren wie mit Basen Salze.

m-Hydrazinbenzoesäure. Aus m-Aminobenzoesäure [9]). Zersetzungsp. 186°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Reduziert Fehlingsche Lösung.

p-Hydrazinbenzoesäure. Aus p-Aminobenzoesäure [10]). Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 220—225° unter Aufschäumen. Löslich in heißem H_2O.

Thiobenzoesäuren C_7H_6OS.

(α-)Thiolbenzoesäure C_6H_5COSH. Aus dem Natriumsalz durch HCl [11]). Das Kaliumsalz wird dargestellt durch Eintragen von Benzoylchlorid in eine kalte, mit H_2S gesättigte alkoholische Lösung von Kalihydrat [12]). Das Ammoniumsalz entsteht aus Ammoniak und Benzoyldisulfid [13]). — Schweflig riechendes Öl, das unter Eiskühlung erstarrt. Schmelzp. gegen 24°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in H_2O, in organischen Solventien löslich.

(β-)Thionbenzoesäure $C_6H_5CS \cdot OH + \frac{1}{2} H_2O$. Aus γ-Benzylidensulfid C_6H_5CHS durch HNO_3 [14]). Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Verliert bei 110° das Krystallwasser. Löslich in heißem H_2O, leicht in Alkohol oder Äther.

Dithiobenzoesäure $C_6H_5CS \cdot SH$. Aus Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$ und Schwefelkalium in alkoholischer Lösung [15]). Leicht zersetzliches, dunkelviolettrotes Öl. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol oder Äther. Wird an der Luft harzig. Charakteristisches Bleisalz, rote Krystalle aus Benzol [11]).

Sulfobenzoesäuren $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{HSO_3}{COOH}$ sind sehr beständige Verbindungen; man erhält sie durch Oxydation der Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe oder durch Behandeln der Diazoderivate der Aminobenzoesäuren mit alkoholischer schwefliger Säure.

o-Sulfobenzoesäure Aus o-Toluolsulfonsäureamid durch Chamäleonlösung im CO_2-Strom [16]); aus Benzoesäuresulfinid („Saccharin") durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 [17]).

1) Michael u. Wing, Amer. Chem. Journ. **7**, 195 [1885/86].
2) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 432 [1805/06].
3) Houben, Schottmüller u. Brassert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3729 [1909];
4) Michler u. Gradmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1912 [1876].
5) Kaiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2942 [1885].
6) Grieß, Journ. f. prakt. Chemie [2] **5**, 369 [1872].
7) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 680 [1880].
8) Acree, Amer. Chem. Journ. **37**, 361 [1907].
9) Roder, Annalen d. Chemie **236**, 164 [1886].
10) Fischer, Annalen d. Chemie **212**, 337 [1882].
11) Fromm u. Schmoldt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2861 [1907].
12) Kym, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3533, Anm. [1899]. — Engelhardt, Latschinow u. Malyschew, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 353.
13) Busch u. Stern, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2150 [1896].
14) Fleischer, Annalen d. Chemie **140**, 236 [1866].
15) Engelhardt, Latschinow u. Malyschew, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 456. — Fleischer, Annalen d. Chemie **140**, 240 [1866]. — Klinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 862 [1882].
16) Fahlberg u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 245 [1888].
17) Krannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3485 [1900].

Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 134°; 141° (wasserfrei); Schmelzp. 69° (+ $4H_2O$); 70° (+ $3H_2O$)[1]). Löslich in H_2O und Alkohol, wenig in Äther. Salze[2]).

Methylester $SO_3HC_6H_4CO_2CH_3$[3]).

Äthylester $SO_3HC_6H_4CO_2CH_3$[4]).

Anhydrid $C_6H_4\langle\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}\rangle O$. Schmelzp. 118—119°[5]); 129,5°[6]).

Dichloride[7]) $C_6H_4\begin{matrix}SO_2Cl\\COCl\end{matrix}$. Schmelzp. 79° (stabiles Chlorid); $C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\CCl_2\end{matrix}O$. Schmelzp. 40° (labiles Chlorid).

o-Sulfamidbenzoesäure $C_6H_4\langle\begin{matrix}SO_2NH_2\\COOH\end{matrix}$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 153—155°[8]). Schmeckt nicht süß.

o-Sulfamidbenzoesäureanhydrid, o-Benzoesäuresulfinid, „Saccharin", $C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}NH$ wird dargestellt aus o-Toluolsulfamid durch Oxydation mittels $KMnO_4$[9]). Nachweis von Saccharin[10]).

Physiologische Eigenschaften: Saccharin ist intensiv süß, 300mal süßer als Rohrzucker. Einfluß des Saccharins auf die Verdauung[11]), wirkt schwach antiseptisch und stört selbst in größeren Mengen die Magenverdauung kaum[12]). Saccharin geht als solches in den Harn über[13]); Gewinnung daraus[14]). Gegenwart von Saccharin stört im diabetischen Harn die Glucosereaktion[15]). Ersatz des Wasserstoffs in der NH-Gruppe beeinträchtigt den süßen Geschmack des Saccharins, im Kern dagegen nicht: das Äthylderivat $C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\NC_2H_5\end{matrix}$ ist geschmacklos, Methylsaccharin $CH_3C_6H_4\langle\begin{matrix}SO_2\\NH\end{matrix}\rangle NH$ sehr süß.

Bestimmung des Saccharins in den verschiedenen Nahrungsmitteln[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 220°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Durch die Kalischmelze entsteht Salicylsäure; wird durch Oxydationsmittel oder nascierenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, HNO_3 oxydiert in der Wärme die SO_2-Gruppe zu H_2SO_4. Salze[17]); Ester[18]).

m-Sulfobenzoesäure. Aus Benzoesäure und rauchender Schwefelsäure durch 5stündiges Erhitzen auf 210°[19]); aus m-Sulfaminobenzoesäureäthylester durch 90proz. Schwefelsäure[20]).

[1]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 50 [1906].

[2]) Remsen, Dohme u. Coates, Amer. Chem. Journ. **11**, 335 [1889]; **17**, 311 [1895].

[3]) Remsen u. Dohme, Amer. Chem. Journ. **11**, 342 [1889].

[4]) Sohou, Amer. Chem. Journ. **20**, 261 [1898]. — List u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1660 [1898].

[5]) Fahlberg u. Barge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 757 [1889].

[6]) Sohou, Amer. Chem. Journ. **20**, 257 [1898].

[7]) List u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1653 [1898]. — Holmes, Amer. Chem. Journ. **25**, 203 [1901].

[8]) Fahlberg u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 245 [1888].

[9]) Brackett u. Hoyes, Amer. Chem. Journ. **9**, 405 [1887]. — Fahlberg, D. R. P. 35211 [1884], 35717 [1884], 64624 [1891], 103298 [1895].

[10]) Börnstein; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3396 [1888]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 165 [1888]. — Gautter, Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 309 [1893]. — Riegler, Pharmaz. Centralhalle **41**, 463 [1900]. — Parmeggiani, Bolletino chem. farmac. **47**, 37 [1908].

[11]) E. Salkowski, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **120**, 325 [1890].

[12]) Stutzer, Deutsch-Amer. Apotheker-Ztg. **1885**, Nr. 14. — Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906, S. 120.

[13]) Huijgens, Diss. Amsterdam 1890.

[14]) E. Salkowski, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **105**, 46 [1885].

[15]) Körtke, Inaug.-Diss. München 1899.

[16]) Testoni, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **18**, 577 [1909].

[17]) Fahlberg u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1597 [1887]. — Remsen u. Palmer, Amer. Chem. Journ. **8**, 224 [1886]. — Noyes, Amer. Chem. Journ. **8**, 180 [1886]. — Defournel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 322 [1901].

[18]) Brackett, Amer. Chem. Journ. **9**, 406 [1887]. — Fahlberg u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1597 [1887].

[19]) Offermann, Annalen d. Chemie **280**, 6 [1894]. — Barth, Annalen d. Chemie **148**, 33 [1868].

[20]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 50 [1906].

Hygroskopische Krystalle. Schmelzp. 98° (+ 2 H_2O), 141° (wasserfrei). — Salze[1]); Chlorid[2]); Ester (α- und β-Verbindung)[3]).

m-Sulfamidobenzoesäure $C_6H_4\begin{matrix}SO_2NH_2\\COOH\end{matrix}$. Schuppen. Schmelzp. 246—247°[4]); 233°[5]). Löslich in Alkohol.

p-Sulfobenzoesäure. Durch Sulfurierung und nachfolgende Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ von Toluol[6]); aus p-Sulfaminobenzoesäure durch konz. H_2SO_4[7]). Nadeln. Schmelzp. 94° (+ 3 H_2O); 159—160° (wasserfrei). Löslich in H_2O, Alkohol und Äther. Salze[8]).

p-Sulfamidobenzoesäure $C_6H_4\begin{matrix}SO_2NH_2\\COOH\end{matrix}$. Aus p-Toluolsulfamid durch $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung (Remsen), Prismen aus H_2O. Zersetzungsp. 280°. Löslich in Alkohol. Die Säure verläßt den Organismus unverändert[9]). — Das p-Benzoesäuresulfinid ist geschmacklos.

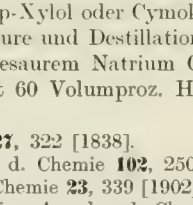
Hippursäure $C_6H_5CONHCH_2COOH$ s. Bd. IV, S. 429.

p-Toluylsäure, 4-Methylbenzoesäure.

Mol.-Gewicht 136,08.

Zusammensetzung: 70,55% C, 5,94% H, 23,51% O.

$$C_8H_8O_2 = p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4COOH.$$



Bildung: Durch Oxydation von Cymol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$[10]), von Terpentinöl und überhaupt von Terpinen $C_{10}H_{16}$[11]), des Turmerols $C_{19}H_{28}O$ der Curcumawurzel[12]), mit verdünnter HNO_3. Durch Oxydation von p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$[13]); aus p-Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$ durch CO_2 und Natrium[14]), durch Chlorameisenester und Natriumamalgam entstehen p-Toluylsäureester[15]); aus Toluol, Chlorzink, Eisessig und $POCl_3$ bei 110°[16]); durch Erhitzen des Polynitrils Kyatolin $C_{24}H_{21}N_3$ mit konz. HCl auf 220°[17]).

Darstellung: Durch Kochen von p-Xylol oder Cymol mit verdünnter HNO_3, Behandeln des Natriumsalzes mit Zinn und Salzsäure und Destillation mit Wasserdämpfen[18]). — Durch die Kalischmelze von p-toluyl-o-benzoesaurem Natrium $CH_3C_6H_4COC_6H_4CO_2Na$[19]). — Aus p-Toluylsäurenitril durch Erhitzen mit 60 Volumproz. H_2SO_4[20]).

---

[1]) Fehling, Annalen d. Chemie **27**, 322 [1838].

[2]) Limpricht u. Uslar, Annalen d. Chemie **102**, 250 [1857].

[3]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **23**, 339 [1902]. — Limpricht u. Uslar, Annalen d. Chemie **106**, 50 [1858]. — Keferstein, Annalen d. Chemie **106**, 250 [1858].

[4]) Limpricht u. Uslar, Annalen d. Chemie **106**, 36 [1858].

[5]) Griffin, Amer. Chem. Journ. **19**, 180 [1897].

[6]) Remsen, Annalen d. Chemie **178**, 279 [1875]. — Hart, Amer. Chem. Journ. **1**, 342 [1879/80].

[7]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 50 [1906].

[8]) Wiesinger u. Vollbrecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1715 [1877].

[9]) E. Salkowski, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **110**, 613 [1887].

[10]) Noad, Annalen d. Chemie **63**, 289 [1847].

[11]) Hirzel, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 205.

[12]) Jackson u. Warren, Amer. Jem. Journ. **18**, 111 [1896]. — Siehe dagegen: Rupe, Lucksch u. Steinbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2515 [1909].

[13]) Beilstein u. Yssel, Annalen d. Chemie **137**, 302 [1866].

[14]) Kekulé, Annalen d. Chemie **137**, 184 [1866].

[15]) Würtz, Annalen d. Chemie, Suppl. **7**, 126 [1870].

[16]) Frey u. Horowitz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 114 [1891].

[17]) Scholl u. Nörr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1055 [1900].

[18]) Kekulé u. Dittmar, Annalen d. Chemie **162**, 339 [1872]. — Brückner, Annalen d. Chemie **205**, 113 [1880].

[19]) Friedel u. Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 508 [1881].

[20]) Herb, Annalen d. Chemie **258**, 9 [1890].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geht in den Harn (Hund) als p-Toluursäure[1]). Nadeln vom Schmelzp. 176—177°; 180°. Siedep. 264°; 274—275°. Molekulare Verbrennungswärme 927,4 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[2]). Esterbildung[3]). Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Chromsäure oxydiert zu Terephtalsäure $C_6H_4(COOH)_2^{1,4}$. Elektrolytische Oxydation der p-Säure[4]). Natrium in Amylalkohol reduziert zu Hexahydro-p-Toluylsäure $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH \end{matrix}$[5]).

Salze: $CH_3C_6H_4CO_2NH_4$. Blätter aus Alkohol[6]). $CH_3C_6H_4CO_2K$. — $(C_6H_2C_6H_4CO_2)_2Mg + 3\,H_2O$. — $(CH_3C_6H_4CO_2)_2Ca + 3\,H_2O$ (Beilstein, Yssel). — $(CH_3C_6H_4CO_2)_2Ba$ (Noad), $+ 2\,H_2O$, Nadeln[7]). — $(CH_3C_6H_4CO_2)_2Cu$. — $CH_3C_6H_4CO_2Ag$ (Noad).

Methylester $CH_3C_6H_4CO_2CH_3$. Schmelzp. 34—35°. Siedep. 217°[8]).

Äthylester $CH_3C_6H_4CO_2C_2H_5$ (Noad). Siedep. 235,5°.

Phenylester $CH_3C_6H_4CO_2C_6H_5$ aus o-Toluylsalicylsäureanhydrid[9]). Blättchen vom Schmelzp. 71—72°.

Eugenolester $CH_3C_6H_4CO_2C_9H_8OCH_3$. Nadeln[10]).

Chlorid $CH_3C_6H_4COCl$ aus Toluol und Chlorkohlenoxyd durch Einwirkung von Aluminiumchlorid[11]). Siedep. 214—216°; 224—226° bei 720 mm[12]); 107° bei 8 mm[13]); 102° bei 15 mm[14]).

Anhydrid $(CH_3C_6H_4CO)_2 : O$. Schmelzp. 95°[15]).

Amid $CH_3C_6H_4CONH_2$. Schmelzp. 156°[16]); 158—159°[17]). Löslich in Alkohol oder heißem H_2O.

p-Tolursäure $CH_3C_6H_4CO\cdot HNCH_2COOH$ tritt im Hundeharn auf nach Eingabe von p-Toluylsäure[18]); wird dargestellt aus dem Chlorid, Glycin und NaOH[19]). Rhomben aus Alkohol vom Schmelzp. 161—162°. Wärmewert für konstanten Druck: 1168,1 Cal. Löslich in Alkohol oder heißem H_2O, schwer in Äther. — $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 3\,H_2O$, löslich in heißem H_2O. — $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 5\,H_2O$. — $C_{10}H_{10}NO_3Ag$. — Äthylester, Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 69°[20]).

Nitril $CH_3C_6H_4CN$ aus dem p-Diazotoluolsalz und Kupfercyanürcyankaliumlösung[21]). Schmelzp. 38°; 29,5°; Siedep. 217,6°; 215°.

Isocyanid $CH_3C_6H_4NC$. Schmelzp. 21°. Siedep. 99° bei 32 mm[22]).

p-Tolhydroxamsäure $CH_3C_6H_4C(NOH)OH$. Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 148° unter Zersetzung[23]).

---

[1]) Kraut, Annalen d. Chemie **98**, 360 [1856].

[2]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 270 [1889]. — Schaller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 497 [1898].

[3]) Kellas, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 221 [1898].

[4]) Labhardt u. Zschoche, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 93 [1902].

[5]) Markownikoff u. Serebrjakoff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 76 [1894]. — Einhorn u. Willstätter, Annalen d. Chemie **280**, 160 [1894].

[6]) Lossen, Annalen d. Chemie **298**, 72, Anm. [1897].

[7]) Buchka u. Irish, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1764 [1887].

[8]) Frischli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 615 [1879].

[9]) Kraut, Jahresber. d. Chemie **1858**, 406.

[10]) Cahours, Annalen d. Chemie **108**, 323 [1858].

[11]) Ador u. Crafts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2176 [1877].

[12]) Ador u. Rilliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2298 [1879].

[13]) Frankland u. Wharton, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1311 [1896].

[14]) Frankland u. Aston, Journ. Chem. Soc. London **75**, 494 [1899].

[15]) Frankland u. Wharton, Journ. Chem. Soc. London **75**, 344 [1899].

[16]) Gattermann u. Schmidt, Annalen d. Chemie **244**, 51 [1888].

[17]) Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **6**, 78 [1887].

[18]) Kraut, Annalen d. Chemie **98**, 360 [1856].

[19]) Gleditsch u. Möller, Annalen d. Chemie **250**, 378 [1889].

[20]) Rügheimer u. Fehlhaber, Annalen d. Chemie **312**, 69 [1900].

[21]) Herb, Annalen d. Chemie **258**, 9 [1890].

[22]) Nef, Annalen d. Chemie **270**, 320 [1892]. — Smith, Amer. Chem. Journ. **16**, 374 [1894].

[23]) Lossen, Annalen d. Chemie **281**, 176 [1894].

6-Fluortoluylsäure $CH_3 \cdot C_6H_3FlCOOH$ aus 6-Nitrotoluylsäure[1]). Schuppen vom Schmelzp. 160—161° (aus verdünntem Alkohol).

Chlortoluylsäuren $CH_3C_6H_3ClCOOH$.

5-Chlortoluylsäure durch Oxydation von Chlorcymol mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4[2]). In Alkohol löslich, in heißem H_2O schwer. Schmelzp. 199—201°.

6-Chlortoluylsäure aus 6-Chlorcymol durch HNO_3[3]). Nadeln vom Schmelzp. 155° bis 155,5°. Löslich in Alkohol oder Äther.

Bromtoluylsäuren $CH_3C_6H_3BrCOOH$.

5-Bromtoluylsäure durch Oxydation von Bromcymol[4]) oder Brom-p-Xylol[5]) oder Brom-p-Äthyltoluol[6]) mit CrO_3 und H_2SO_4; aus p-Toluylsäure durch Brom[7]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 203,5—204°.

6-Bromtoluylsäure. Das Nitril entsteht aus 6-Brom-p-Toluidin[8]).

Jodtoluylsäuren $CH_3 \cdot C_6H_3J \cdot COOH$.

5-Jodtoluylsäure aus der 5-Aminotoluylsäure[9]). Prismen aus H_2O vom Schmelzp. 205—206°. Löslich in Alkohol.

6-Jodtoluylsäure aus 6-Aminotoluylsäure[9]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 127°.

Nitrotoluylsäuren $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOH$.

5-Nitrotoluylsäure aus Cymol durch konz. HNO_3[10]); aus p-Toluylsäure durch rauchende HNO_3[11]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 189—190°. Löslich in Alkohol.

6-Nitrotoluylsäure aus dem Nitril $CH_3C_6H_3(NO_2)CN$ durch HCl[12]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 164—165°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol oder Äther.

Aminotoluylsäuren $CH_3C_6H_3(NH_2)COOH$.

5-Aminotoluylsäure aus 5-Nitrotoluylsäure durch Zinn und HCl[13]). Nadeln, Schmelzp. 164—165°. Löslich in H_2O.

6-Aminotoluylsäure (Homoanthranilsäure) aus der 6-Nitrotoluylsäure durch Zinn und Salzsäure (Niementowski, Noyes). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 177° unter CO_2-Abspaltung. Löslich in heißem Alkohol oder Äther.

Sulfotoluylsäuren $CH_3C_6H_3(SO_3H)COOH$.

5-Sulfotoluylsäure (+ 2 H_2O) aus der p-Toluylsäure durch SO_3[14]); aus Cymolsulfonsäure durch CrO_3 und H_2SO_4 oder durch HNO_3[15]). Nadeln vom Zersetzungsp. 185—190°. Löslich in H_2O, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther.

6-Sulfotoluylsäure (+ 3 H_2O) durch Oxydation von Thiothymol mit HNO_3[16]); aus p-Toluidin-6-Sulfonsäure[17]); das Ammoniaksalz entsteht aus p-Toluylsulfinid (Methylsaccharin) durch verdünnte HCl[18]). Prismen aus H_2O vom Schmelzp. 158°; 181—182° (bei 135° wasserfrei). Schwer löslich in Äther und Benzol.

[1]) Paternò u. Oliveri, Gazzetta chimica ital. **12**, 93 [1882].
[2]) Fleischer u. Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1090 [1873]. — Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 366 [1878].
[3]) Fileti u. Crosa, Gazzetta chimica ital. **16**, 290 [1886].
[4]) Landolph, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 268 [1872].
[5]) Jannasch u. Dieckmann, Annalen d. Chemie **171**, 83 [1874].
[6]) Morse u. Remsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 225 [1878].
[7]) Brückner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 407 [1876].
[8]) Claus u. Kunath, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 486 [1889].
[9]) Klöppel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1734 [1893].
[10]) Noad, Annalen d. Chemie **63**, 267 [1847]. — Fittica, Annalen d. Chemie **172**, 309 [1874].
[11]) Fittig u. Ramsay, Annalen d. Chemie **168**, 251 [1873].
[12]) Niementowski u. Rozański, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1993 [1888]. — Noyes, Amer. Chem. Journ. **10**, 476 [1888].
[13]) Ahrens, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 104.
[14]) Fischli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 616 [1879].
[15]) Remsen u. Burney, Amer. Chem. Journ. **2**, 411 [1880/81]. — R. Meyer u. Bauer, Annalen d. Chemie **220**, 18 [1883].
[16]) Fittig, Annalen d. Chemie **172**, 329 [1874].
[17]) Randall, Amer. Chem. Journ. **13**, 258 [1891].
[18]) Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1741 [1892].

o-Toluylsäure, 2-Methylbenzoesäure.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Wird dargestellt aus Phtalid $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} O$ durch Erhitzen mit JH und gelbem Phosphor im CO_2-Strom[1]); aus o-Toluylnitril $CH_3C_6H_4CN$[2]); aus Naphthalinderivaten[3]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 103,5—104°. Siedep. 258—259° bei 751 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol oder heißem H_2O. — Geht in den Hundeharn als o-Tolursäure.

o-Tolursäure (o-Toluylglycin) $CH_3C_6H_4CH \cdot HNCH_2COOH$ tritt im Hundeharn auf nach Einnahme von o-Xylol oder o-Toluylsäure[4]); entsteht ferner aus o-Toluylsäurechlorid[5]) und Glycin in alkalischer Lösung[4]). Krystalle vom Schmelzp. 162,5°. Wärmewert für konstanten Druck: 1168,2 Cal. — Äthylester, Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 55°[6]).

m-Toluylsäure, 3-Methylbenzoesäure.

$CH_3 \cdot C_6H_4COOH$.

Aus m-Xylol durch Oxydation[7]). Prismen aus H_2O vom Schmelzp. 110,5°; 108—109°. Siedep. 263°. Geht in den Harn als m-Tolursäure.

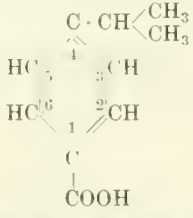
m-Tolursäure (m-Toluylglycin) $CH_3C_6H_4CO \cdot HNCH_2COOH$. Im Hundeharn nach Eingabe von m-Xylol oder m-Toluylsäure[4]). Entsteht ferner aus m-Toluylsäurechlorid, Glycin und Natronlauge. Blättchen aus H_2O vom Schmelzp. 139°. Wärmewert für konstanten Druck: 1167,6 Cal. — $(CH_3C_6H_4CO \cdot HN \cdot CH_2CO_2)_2Ca + 5\,H_2O$.

Cuminsäure, p-Isopropylbenzoesäure.

Mol.-Gewicht 164,12.

Zusammensetzung: 73,12% C, 7,38% H, 19,50% O.

$C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CHC_6H_4COOH$.



Bildung: Cuminsäure findet sich im Hundeharn nach Einnahme von Cymol[8]); bildet sich ferner aus Cymol $C_3H_7C_6H_4CH_3$ durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs, wenn seine mit Pottasche versetzte Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird[9]); aus Bromcumol $C_3H_7C_6H_4Br$ durch CO_2 und Na[10]); durch Oxydation des Cuminol $C_3H_7C_6H_4CHO$[11]); aus p-Propenylbenzoesäure $CH_2 : C(CH_3)C_6H_4COOH$ durch Natriumamalgam oder Isopropenylbenzoesäure

[1]) Racine, Annalen d. Chemie **239**, 72 [1887].

[2]) Cahn, Annalen d. Chemie **240**, 280 [1887].

[3]) Kalle & Co., D.R.P. 79 028. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 147. — Fierdländer u. Rüdt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1611 [1896].

[4]) Gleditsch u. Möller, Annalen d. Chemie **250**, 378 [1889].

[5]) Klages u. Stickroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1561 [1899].

[6]) Rügheimer u. Fehlhaber, Annalen d. Chemie **312**, 74 [1900].

[7]) Brückner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 406 [1876]. — Reuter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2028 [1884].

[8]) Nencki u. Ziegler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 749 [1872]. — Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1512 [1879]. — Schulz, Jahresber. d. Tierchemie **11**, 221 [1882].

[9]) Schulz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 361, 447 [1888].

[10]) R. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 100 [1886].

[11]) Gerhardt u. Cahours, Annalen d. Chemie **38**, 74 [1841].

durch HJ [1]); aus Sabinensäure $C_{10}H_{16}O_3$ durch Vakuumdestillation[2]); aus Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$ durch Oxydation[3]).

Darstellung: Aus Römisch-Kümmelöl (Cuminum cyminum) durch die Kalischmelze und Zerlegung des Salzes mit HCl[4]) oder aus Cuminol durch Oxydation mit $KMnO_4$[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismatische Tafeln aus Alkohol oder trikline Krystalle. Schmelzp. 116—117°. Siedet unzersetzt. Spez. Gew. 1,1625 bei 4°. Molekulare Verbrennungswärme 1239,3 Cal. Neutralisationswärme (durch NaOH) 13,808 Cal. Molekularbrechungsvermögen 80,14. Elektrisches Leitungsvermögen[6]). Löslich in Alkohol und Äther, wenig in H_2O. Wird durch Chromsäure und Schwefelsäure oder Kaliumpermanganat zu Terephtalsäure $C_6H_4(COOH)_2^{1,4}$ oxydiert; durch Reduktion mittels Natrium in Amylalkohol entsteht Hexahydrocuminsäure $(CH_3)_2CHC_6H_{10}COOH$[7]). Mit Kalk destilliert entsteht Cumol $C_3H_7C_6H_5$.

Salze: (Beilstein u. Kupfer) In H_2O sind die Salze fast unlöslich. — $(C_3H_7C_6H_4CO_2)_2Mg + 6\,H_2O$, Blätter. — $(C_3H_7C_6H_4CO_2)_2Ca + 5\,H_2O$, Nadeln. — $(C_3H_7C_6H_4CO_2)_2Ba + 2\,H_2O$, Blätter. — $C_3H_7C_6H_4CO_2Ag$.

Äthylester $C_3H_7C_6H_4CO_2C_2H_5$. Siedep. 263,6°[8]).

Phenylester $C_3H_7C_6H_4CO_2C_6H_5$ aus Cuminylchlorid und Phenolkalium[9]). Schmelzp. 57—58°.

Eugenolester $C_3H_7C_6H_4CO_2C_6H_3(OCH_3)C_3H_5$. Entsteht aus dem Chlorid und Eugenol bei Alkaligegenwart[10]). Tafeln.

Cuminylchlorid $C_3H_7C_6H_4COCl$ aus der Säure durch PCl_5[11]). Siedep. 256—258°.

Cuminylanhydrid $(C_3H_7C_6H_4CO_2)O$ aus dem Chlorid und dem Natriumsalz der Säure[12]). Öl.

Benzoecuminsäureanhydrid $C_3H_7C_6H_4CO_2OCC_6H_5$ aus Benzoylchlorid und dem Kaliumsalz der Cuminsäure[13]). Dickflüssiges Öl.

Cuminylsuperoxyd $(C_3H_7C_6H_4CO_2)O_2$. Explosive Nadeln aus Äther[14]).

Cuminamid $C_3H_7C_6H_4CONH_2$ aus Cuminylchlorid und festem Ammoniumcarbonat[15]). Tafeln oder Nadeln vom Schmelzp. 153—154°. Löslich in Alkohol und Äther, wenig in H_2O.

Cuminanilid $C_3H_7C_6H_4CONHC_6H_5$ aus dem Chlorid und Anilin[16]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 159°. Schwer löslich in Äther.

Cumonitril $C_3H_7C_6H_4CN$ aus Cuminsäure und Rhodankalium[17]); aus Cuminaldoxim[18]) durch Essigsäureanhydrid[18]) oder α-Cuminaldoximbenzoat durch HCl[19]). — Siedep. 299°.

Substitutionsprodukte: 3-Chlorcuminsäure $C_3H_7C_6H_3ClCOOH$ aus Chlorcymol durch Kochen mit Salpetersäure[20]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 122—123°.

3-Bromcuminsäure $C_3H_7C_6H_3BrCOOH$ aus Cuminsäure durch Brom[21]) oder aus Bromcymol durch HNO_3[20]). Schmelzp. 151—152°. Löslich in Äther.

---

[1]) R. Meyer u. Rosicki, Annalen d. Chemie **219**, 279, 285 [1883].
[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1466 [1900].
[3]) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1927 [1896]; Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1904**, II, 41; **1905**, I, 36.
[4]) Beilstein u. Kupfer, Annalen d. Chemie **170**, 302 [1873].
[5]) R. Meyer, Annalen d. Chemie **219**, 244 [1883].
[6]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 271 [1889].
[7]) Markownikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 95 [1898].
[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1238 [1896].
[9]) Scrugham, Annalen d. Chemie **92**, 318 [1854].
[10]) Cahours, Annalen d. Chemie **108**, 323 [1858].
[11]) Cahours, Annalen d. Chemie **70**, 45 [1849].
[12]) Gerhardt, Annalen d. Chemie **87**, 77 [1853].
[13]) Kahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2535 [1903].
[14]) Brodie, Jahresber. d. Chemie **1863**, 317.
[15]) Gerhardt u. Chiozza, Annalen d. Chemie **87**, 299 [1853].
[16]) Cahours, Annalen d. Chemie **70**, 46 [1849].
[17]) Letts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 674 [1872]
[18]) Flatow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2006 [1897].
[19]) Minnumi, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 460 [1896].
[20]) Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 365 [1878]. — Fileti u. Crosa, Gazzetta chimica ital. **16**, 288 [1886].
[21]) Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1719 [1878].

Brompropylbenzoesäure $C_3H_6BrC_6H_4COOH$ entsteht beim Erhitzen von Cuminsäure auf 120°[1]). Krystalle aus Ligroin.

Nitrocuminsäuren $C_3H_7C_6H_3 \cdot NO_3 \cdot COOH$.

2-Nitrocuminsäure aus o-Nitrocumenylacrylsäure durch CrO_3 in Eisessig[2]). Tafeln aus Essigsäure vom Schmelzp. 99°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

2-Nitrocuminsäure durch Auflösen von Cuminsäure in Salpetersäure[3]); aus Nitrocuminol oder Nitroacetocuminol durch Oxydation[4]). Schuppen aus Alkohol. Schmelzp. 158°. Löslich in Alkohol und Äther.

Aminocuminsäuren $C_3H_7C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}$.

2-Aminocuminsäure aus 2-Nitrocuminsäure durch Ferrosulfat und Ammoniak[2]). Blätter oder Tafeln.

3-Aminocuminsäure. Bei der Reduktion von 3-Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium entstehen zwei Modifikationen[5]): Schmelzp. 129°, stabile Form; Schmelzp. 104°, labile Form. Durch Erhitzen mit H_2O geht die stabile in die labile Verbindung über, beim Aufbewahren die labile in die stabile. Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O.

3-Sulfocuminsäure $C_3H_7C_6H_3\begin{matrix}SO_3H\\COOH\end{matrix}$ aus Cuminsäure durch Schwefelsäureanhydrid[6]). Schmelzp. 160°.

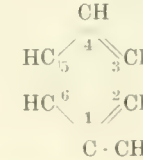
Cuminursäure $C_3H_7C_6H_4CONHCH_2COOH$ aus dem Chlorid und Glykokoll bei Alkaligegenwart[7]) oder aus dem Chlorid und Glycinsilber[8]). Findet sich im Hundeharn nach Einnahme von Cymol[9]); der alkalisch eingedampfte Harn wird mit HCl übersättigt und mit Äther extrahiert. Wird aus der wässerigen Lösung der Salze in Schuppen gefällt. Schmelzp. 168°. Löslich in Alkohol und heißem H_2O, schwer in Äther. — $(C_3H_7C_6H_4CONHCH_2CO_2)_2Ca + 3H_2O$. Nadeln in H_2O schwer löslich. $(C_3H_7C_6H_4CONHCH_2CO_2)_2Ba + H_2O$. — $C_3H_7C_6H_4CONHCH_2CO_2Ag$. — $C_3H_7C_6H_4CONHCH_2CO_2C_2H_5$, Nadeln aus Äther. Schmelzp. 49°.

Phenylessigsäure, α-Toluylsäure.

Mol.-Gewicht 136,08.

Zusammensetzung: 70,55% C, 5,94% H, 23,51% O.

$$C_8H_8O_2 = C_6H_5CH_2COOH.$$



Vorkommen: Entsteht aus Eiweiß bei länger andauernder Fäulnis neben Hydrozimtsäure.

Bildung: Aus Albuminaten durch Fäulnis[10]), so aus Serumalbumin[11]), oder von Wolle mit Pankreasdrüse[12]); aus dem Protein des Baumwollensaatmehles[13]); aus Phenylpropion-

[1]) Czumpelik, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 478 [1870].

[2]) Widman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 269 [1886].

[3]) Fileti, Gazzetta chimica ital. **11**, 15 [1881]. — Alexejew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 112 [1885].

[4]) Widman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2548 [1882]; **21**, 2232 [1888].

[5]) Fileti, Gazzetta chimica ital. **11**, 12 [1881]. — Lippmann u. Lange, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1661 [1880].

[6]) Widman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2275 [1889].

[7]) Rügheimer u. Fehlhaber, Annalen d. Chemie **312**, 75 [1900].

[8]) Cahours, Annalen d. Chemie **109**, 31 [1859].

[9]) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1512 [1879].

[10]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 229, 491, 507 [1885].

[11]) H. u. E. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 649 [1879]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 161 [1883].

[12]) H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 420 [1878].

[13]) König u. Spieckermann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 721 [1901]; **6**, 193 [1903]; **11**, 178 [1905].

säure durch Fäulnis[1]); bei der Leimgärung[2]); durch die Kalischmelze der Atropasäure $C_6H_5C\overset{CH_2}{\underset{COOH}{}}$[3]); beim Kochen von Vulpinsäure $C_{19}H_{14}O_5$ mit Barythydrat[4]); beim Kochen von Mandelsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ mit HJ und P[5]); durch Kochen von Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$ mit Kali[6]); beim Schmelzen von Phenylmalonsäure $C_6H_5CH(COOH)_2$[7]); aus Chloressigsäureester und Brombenzol durch Erhitzen mit Kupfer auf 180—200°[8]); aus Benzoylameisensäure $C_6H_5CO \cdot COOH$ durch Erhitzen mit HJ und rotem Phosphor auf 160°[9]); beim Erhitzen von Acetophenon $C_6H_5CO \cdot CH_3$ mit gelbem Schwefelammon auf 200—220°[10]); aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ und Magnesium durch CO_2[11]); durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Phenylacetessigester[12]) oder auf ω-Äthoxy-ω-Chlorstyrol[13]). Beim Kochen von Mandelsäurenitril mit $H_2N \cdot NH_2$ in Alkohol entsteht das Nitril[14]). Aus dem Kondensationsprodukt Benzaldehyd-Hippursäure durch Kochen mit 10% NaOH[15]).

Darstellung: Aus Phenylchloressigsäure $C_6H_5CHCl \cdot COOH$ durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung[16]) oder aus Benzylcyanid und Schwefelsäure[17]). Darstellung aus Fäulnisgemischen[18]): Die Säure wird neben der β-Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure) von den flüchtigen Fettsäuren durch fraktionierte Destillation oberhalb 260° als Öl getrennt, durch Verreiben mit Zinkoxyd werden die Säuren in ihre Zinksalze übergeführt, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser (phenylessigsaures Zink ist leichter löslich) trennbar sind. Durch Zersetzen des Salzes mit HCl erhält man die freie Säure. — Isolierung aus Hühnerharn[19]).

Physiologische Eigenschaften: Die Phenylessigsäure geht per os eingenommen in den Harn als Phenacetursäure[20]). Sie ruft im Organismus (des Kaninchens) eine Steigerung des Eiweißzerfalls hervor, die Gesamtschwefelsäure nimmt zu, die gebundene Schwefelsäure ab[21]). Im Organismus des Alkaptonurikers geht sie nicht in Homogentisinsäure über[22]). Geht im Vogelorganismus (Huhn per os) in Phenacetornithursäure $C_6H_5CH_2OCNH \cdot CH_2(CH_2)_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)CO_2H$ über[19]). Sie ist kein Nährstoff, sondern sogar ein Bakteriengift. Wirkung auf Fäulnisbakterien[23]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünne Blättchen vom Schmelzp. 76,5°. Siedep. 265,5°; bei 12 mm Druck 144—145°. Spez. Gew. bei 83° 1,0778, bei 4° 1,228. Molekulare Verbrennungswärme (für konstanten Druck) 933,4 Cal. Schmelzwärme[24]). Molekulares Brechungsvermögen 60,89. Elektrisches Leitungsvermögen[25]). Magnetisches Drehungs-

---

[1]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 282 [1882/83].
[2]) Nencki, Monatshefte f. Chemie **10**, 908 [1889]. — Selitrenny, Centralbl. f. d. mediz. Wissenschaften **118**, 870 [1890].
[3]) Kraut, Annalen d. Chemie **148**, 242 [1868].
[4]) Möller u. Strecker, Annalen d. Chemie **113**, 64 [1860].
[5]) Brown, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 443.
[6]) Cannizzaro, Annalen d. Chemie **96**, 247 [1855].
[7]) Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1094 [1894].
[8]) Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 738 [1869].
[9]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 847 [1877].
[10]) Houben u. Kesselkaul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2519 [1902].
[11]) Beckh, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3163 [1898].
[12]) Nef, Annalen d. Chemie **308**, 318 [1899].
[13]) Purgotti, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 120 [1896].
[14]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 239 [1881].
[15]) Mauthner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **370**, 368 [1909]. — Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 164 [1892].
[16]) Mann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1645 [1881]. — Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1951 [1886].
[17]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 47 [1883]; **9**, 491 [1885].
[18]) Willgerodt u. Merk, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 192 [1909]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 534 [1888].
[19]) Totani, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 75 [1910].
[20]) E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 653 [1879]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 229 [1883].
[21]) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 222 [1888].
[22]) Neubauer u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 81 [1904].
[23]) Wernich, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **78**, 51 [1879].
[24]) Brunner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2106 [1894].
[25]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 270 [1889]. — Dittrich, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 368 [1896].

vermögen 12,47 bei 16,2°. · Esterifikationskonstante[1]). Dielektrizitätskonstante[2]). Die Säure ist leicht löslich in heißem H_2O, noch leichter in Alkohol oder Äther. — Oxydationsmittel wie Brom, Salpetersäure, Mangandioxyd oxydieren zu Substitutionsprodukten der o- und p-Reihe. Der Wasserstoff der CH_2-Gruppe ist durch Radikale ersetzbar. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid entsteht Phenylzimtsäure $C_6H_5CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$. — Katalyse[3]).

Salze: $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 3\,H_2O$, Nadeln, löslich in H_2O und Alkohol; $Ba(C_8H_7O_2)_2 + 3\,H_2O$, löslich in H_2O und Alkohol. — $Pb(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$. — $AgC_8H_7O_2$, Blättchen. — $C_6H_5CH_2SiO_2H$[4]), Schmelzp. 65—66°, löslich in Äther. Brucinsalz[5]): $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_8H_8O_2 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, Schmelzp. 130—131°. — Cinchoninsalz: $C_{19}H_{22}ON_2(C_8H_8O_2)_2 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$.

Derivate: Methylester $C_6H_5CH_2COOCH_3$[6]). Siedep. 220°. Spez. Gew. 1,044 bei 16°.

Äthylester $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ aus Phenylessigsäure durch konz. H_2SO_4 in Alkohol[7]) oder aus Benzylcyanid durch HCl in Alkohol[8]). Siedep. 227—228°. Spez. Gew. 1,0462 bei 15°.

Propylester $C_6H_5CH_2COOC_3H_7$[9]). Siedep. 238°. Spez. Gew. 1,0142 bei 18°.

Phenylester $C_6H_5CH_2CO_2C_6H_5$[10]). Schmelzp. 35° (aus Äther). Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol.

Benzylester $C_6H_5CH_2CO_2CH_2C_6H_5$[11]). Kommt im Neroliöl vor[12]). Siedep. 317—319°. Spez. Gew. 1,0938 bei 17°. Wird dargestellt aus Benzylchlorid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Verseifung, schon längeres Kochen mit Wasser, führt wieder in die Komponenten über.

Menthylester $C_6H_5CH_2CO_2C_{10}H_{19}$[13]). Siedep. 197° bei 15 mm. 216° bei 39 mm. $[\alpha]_D^{20} = -67{,}57°$) (c = 9,99), $d_{20} = 0{,}8888$.

Chlorid $C_6H_5CH_2COCl$ aus der Säure durch PCl_5 in Chloroformlösung[14]). Siedep. 95—96° bei 12 mm. Spez. Gew. 1,16817 bei 20°.

Anhydrid $(C_6H_5CH_2CO)_2O$ aus dem Chlorid und Silbersalz in ätherischer Lösung[15]); aus dem Silbersalz und S_2Cl_2[16]). Schmelzp. 72,5°. Prismen aus Äther.

Phenylacetylperoxyd $(C_6H_5CH_2CO)_2O_2$ aus dem Chlorid und Natriumperoxydhydratlösung[17]). Schmelzp. 41°. Tafeln aus Äther, löslich in Alkohol und Äther.

Amid $C_6H_5CH_2CONH_2$ aus Benzylcyanid durch Schwefelsäure[18]) oder Natriumsuperoxyd[19]). Schmelzp. 154—155°. Siedep. 262° bei 250 mm. Löslich in Alkohol und heißem H_2O. Geht Verbindungen ein mit Aldehyden und Ketonen. Wirkt schwach hypnotisch.

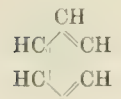
Phenacetursäure.

Mol.-Gewicht 193,11.

Zusammensetzung: 62,14% C, 5,75% H, 24,86% O, 7,25% N.

$$C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5CH_2CO \cdot HNCH_2COOH.$$

[1]) Sudborough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. London **75**, 478 [1899].
[2]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 310 [1897].
[3]) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 702 [1910].
[4]) Melzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3390 [1908].
[5]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1388 [1908].
[6]) Radziscewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 208 [1869].
[7]) Volhard, Annalen d. Chemie **296**, 2, Anm. 2 [1897].
[8]) W. Wislicenus, Annalen d. Chemie **296**, 361 [1897].
[9]) Hodgkinson, Journ. Chem. Soc. London **34**, 483 [1878].
[10]) Weisl, Monatshefte f. Chemie **26**, 977 [1905].
[11]) Slawik, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1056 [1874].
[12]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie **64**, 259 [1901]; **66**, 481, 511 [1902]. — Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 47; II, 61.
[13]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1778 [1898]. — Cohen u. Briggs, Proc. Chem. Soc. London **18**, 172 [1902]. — Rupe, Annalen d. Chemie **369**, 311 [1909].
[14]) Anschütz u. Berns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1389 [1887].
[15]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1391 [1887].
[16]) Denham, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1235 [1909].
[17]) Vanino u. Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1727 [1896].
[18]) Purgotti, Gazzetta chimica ital. **20**, 173, 593 [1890].
[19]) Deinert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 432 [1895].



$CH_2CO \cdot HNCH_2COOH$

Vorkommen: Im normalen Pferdeharn (1 l enthält 0,5—0,8 g) und zuweilen im Menschenharn[1]). Im Herbivorenharn[2]). Im Hundeharn nach Einnahme von aromatischen Säuren (vgl. Bildung).

Bildung: Aus Phenylessigsäureanhydrid oder -chlorid und Glykokoll in alkalischer Lösung[3]). Aus der Säure durch den tierischen Organismus (Hund)[4]): außer nach Einnahme von Phenylessigsäure, auch nach der von Phenylbuttersäure, Phenylpropionsäure, Benzoylpropionsäure, Phenylisocrotonsäure[5]) durch den Organismus des Hundes. Nach subcutaner Einführung von Phenylacetaldehyd $C_6H_5CH_2CHO$[6]), von Phenylacetonitril[7]), von Aceton oder Benzylaceton[6]) im Hundeharn. Die Säure stammt (im Herbivorenorganismus) aus den in Eiweißstoffen enthaltenen, nicht hydroxylierten Benzolringen[2]).

Darstellung: Der bei alkalischer Reaktion eingedampfte Harn wird mit Phosphorsäure angesäuert und mit Äther extrahiert (Knoop). — Gewinnung aus normalem Pferdeharn nach Trennung von Hippursäure[8]). — Synthetische Darstellung durch Eintragen von kaltem Phenylessigsäurechlorid in eine stark alkalische, zum Gefrieren abgekühlte Lösung von Glykokoll in Wasser, Zusatz von Natronlauge bis zur vollkommenen Lösung und Fällen mit Salzsäure; zur Reinigung wird der getrocknete Niederschlag mit Äther gewaschen und aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Alkohol oder Wasser vom Schmelzp. 143°. Zersetzt sich bei 190—200°. Löslich in Alkohol und Essigäther, schwer in Benzol, Äther und Wasser. Wärmewert für konstanten Druck 1165,2 Cal. Beim Kochen mit HCl entstehen die Komponenten. Kondensation mit Benzaldehyd[9]).

Salze der Phenacetursäure[10]): $Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + H_2O$, löslich in H_2O. — $Zn(C_{10}H_{10}NO_3)_2$, löslich in heißem H_2O. — $Pb(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + H_2O$, schwer löslich in heißem H_2O. — $Cu(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + H_2O$. — $AgC_{10}H_{10}NO_3$, amorph und unlöslich.

Derivate: Methylester[10]) $C_6H_5CH_2CONHCH_2CO_2CH_3$, Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 86,5°. Löslich in Alkohol, warmem Äther, Chloroform, unlöslich in CS_2.

Äthylester $C_6H_5CH_2CONHCH_2CO_2C_2H_5$. Schmelzp. 79° (aus Alkohol).

n-Propylester $C_6H_5CH_2CONHCH_2CO_2C_3H_7$. Blättchen aus H_2O. Schmelzp. 31°.

Amid $C_6H_5CH_2CONHCH_2CONH_2$. Säulen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 174°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. $Hg(C_{10}H_{11}N_2O_2)_2$. Nadeln.

Nitril $C_6H_5CH_2CONHCH_2CN$[11]). Schmelzp. 90,5°. In H_2O wenig löslich.

Substitutionsprodukte der Phenacetursäure: p-Nitrophenacetursäure[10]) $C_6H_4NO_2 \cdot CH_2 \cdot CONHCH_2COOH$, Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 173°. Löslich in heißem H_2O und Alkohol, unlöslich in Äther. Wird dargestellt durch Nitrierung der Säure.

p-Aminophenacetursäure $C_6H_4NH_2CH_2CONHCH_2COOH$. Blättchen aus Alkohol vom Zersetzungsp. 200°. Löslich in H_2O und Alkohol. Entsteht durch Reduktion der Nitroverbindung mittels H_2S.

Phenacetylaminoessigsäure aus Glycin und Phenylessigsäurechlorid. Schmelzp. 173—174°. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Löslich in heißem Alkohol und H_2O, unlöslich in Äther.

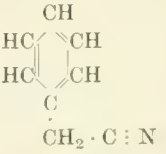
---

[1]) E. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 3010 [1884]; **12**, 653 [1879].
[2]) Vasiliu, Mitteil. d. landw. Inst. d. königl. Univers. Breslau **1909**, 703.
[3]) Hotter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 98 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 81 [1887].
[4]) E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 653 [1879].
[5]) Knoop, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 150 [1905].
[6]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 221, 235 [1909.]
[7]) Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 95 [1883].
[8]) E. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 3010 [1884]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 229 [1885].
[9]) Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2239 [1898].
[10]) Hotter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 98 [1888].
[11]) Klages u. Haack, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1646 [1903].

Phenylessigsäurenitril, Benzylcyanid.

Mol.-Gewicht 117,08.
Zusammensetzung: 81,99% C, 6,04% H, 11,97% N.

$$C_8H_7N = C_6H_5CH_2CN.$$



Vorkommen: Im ätherischen Öl der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus)[1]) und der Gartenkresse[2]), aber nur dann an Stelle von Benzylsenföl, wenn bei der Bereitung des Öles ungenügend zerkleinertes Kraut mit Wasserdampf destilliert ist[3]). Wahrscheinlich auch in Orangeblüten[4]).

Darstellung: Aus Benzylchlorid und Cyankalium durch Kochen[5]); bildet sich ferner beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Mandelsäurenitril $C_6H_5CH(OH)CN$ mit Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ [6]); aus Phenylessigsäurehydrazid durch Erhitzen auf 230—240° [7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. —24,6°. Siedep. 233,5°; 107 bis 108° bei 12 mm. Spez. Gew. 1,0214 bei 15°. Molekulare Verbrennungswärme (flüssig) 1023,8 Cal. Molekulares Brechungsvermögen 37,68. Magnetisches Drehungsvermögen 12,47 bei 15,2°. Dielektrizitätskonstante[8]). Einwirkung der Elektrizität[9]). Benzylcyanid liefert mit Benzaldehyd und Natriumäthylat α-Phenylzimtsäurenitril $C_6H_5CH : C(C_6H_5)CN$; mit Phenylhydrazin entsteht Benzoylphenylhydrazin; durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Bisbenzylcyanid $C_6H_5CH_2 \cdot C \cdot NHCHC_6H_5CN$ [10]), mit Säureester und Natriumäthylat Ketonitrile[11]), durch Erhitzen mit Salicylaldehyd Phenylcumarin $C_6H_4CH : C(C_6H_5)$ [12]).

Durch Reduktion entstehen Phenyläthylamin $C_6H_5NHC_2H_5$ und Basen. Reagiert lebhaft mit Zinkäthyl. Durch Salpetersäure (1,5) entsteht o-Nitrobenzylcyanid[13]). Benzylcyanid als Ausgangsmaterial zur Darstellung von i-Phenylalanin[14]). Benzylcyanidkupferchlorür $(C_6H_5CH_2CN)_4Cu_2Cl_2$ [15]). — Kondensation mit Fumarsäureester[16]), mit Nitrosodimethylanilin in alkoholischem Kali[17]). — $C_6H_5CHNaCN$ und $C_6H_5CH(C_2H_5) \cdot CN$ [18]).

Substitutionsprodukte der Phenylessigsäure: 2-Chlorphenylessigsäure $Cl \cdot C_6H_4CH_2COOH$. Aus ihrem Amid durch HNO_2 [19]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 95°. Nitril $ClC_6H_4CH_2CN$. Siedep. 240—242°.

---

[1]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 518 [1874].
[2]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1293 [1874].
[3]) Gadamer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2337 [1899]; Archiv d. Pharmazie **237**, 114 [1899].
[4]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 507 [1902]. — Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 55.
[5]) Cannizzaro, Annalen d. Chemie **96**, 247 [1855].
[6]) Purgotti, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 120 [1895].
[7]) Stollé, Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 366 [1904].
[8]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
[9]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 786 [1898].
[10]) E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 114 [1895].
[11]) Walter u. Schickler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 305 [1897].
[12]) Walter u. Wetzlich, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 194 [1900].
[13]) H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 507 [1884].
[14]) Knoop, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 150 [1905].
[15]) Rabaut, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 787 [1898].
[16]) Henze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 966 [1900].
[17]) Ehrlich u. Sachs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2344 [1899].
[18]) Bodroux u. Taboury, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 531 [1910].
[19]) Mehner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 556 [1900].

4-Chlorphenylessigsäure $ClC_6H_4CH_2COOH$. Aus ν-Toluylsäure und Chlor im Sonnenlicht[1]) oder aus 4-Nitrophenylessigsäure[2]). Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 105—106°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Nitril $ClC_6H_4CH_2CN$. Siedep. 265—267°[3]).

Phenylchloressigsäure $C_6H_5 \cdot CHClCOOH$. Inaktive Säure aus Mandelsäure durch PCl_5 bei 140°[4]), aus Phenylaminoessigsäure durch $NaNO_2$ in konz. HCl[5]), aus blausaurem Bittermandelöl durch bei 0° gesättigte HCl bei 100°[6]). Schmelzp. 78°. Löslich in Alkohol und Äther. — Rechtsdrehende Säure aus l-Mandelsäure und PCl_5 durch Erhitzen auf 160°[7]). Krystalle aus Ligroin. Schmelzp. 56—58°. $[\alpha]_D = +132{,}13°$ (für Benzol, c = 3,33).

Bromphenylessigsäuren $BrC_6H_4CH_2COOH$. 1. o-Säure aus Phenylessigsäure, Brom und HgO neben der p-Säure[8]). Krystalle aus Eisessig. Schmelzp. 103—104°. Löslich in Alkohol und Äther. 2. m-Säure aus Brom-4-aminophenylessigsäure[9]). Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 100—101°. Nitril[10]). 3. p-Säure entsteht durch Bromieren der Phenylessigsäure[1]) oder aus dem Nitril[11]). Nadeln. Schmelzp. 114°. Löslich in Alkohol und Äther. — Nitril, Schmelzp. 47°.

Phenylbromessigsäure $C_6H_5CHBrCOOH$. Inaktive Säure, entsteht aus dem Bromid durch H_2O[12]), ferner aus Mandelsäure durch rauchende HBr bei 120—130°. Schmelzp. 83—84°[13]). — Rechtsdrehende Säure aus l-Mandelsäure durch Erhitzen mit PBr_5 auf 100°[14]). Krystalle aus CS_2. Schmelzp. 76—78°. $[\alpha]_D = +45{,}40$ (für Benzol, c = 8).

Jodphenylessigsäuren $JC_6H_4CH_2COOH$. 1. o-Säure aus dem Nitril durch rauchende Salzsäure bei 100°[15]). Nadeln aus H_2O, Schmelzp. 95—96°; 110°. Löslich in Alkohol und Äther. 2. p-Säure aus dem Nitril wie die o-Verbindung[16]). Platten aus H_2O, Schmelzp. 135°. Löslich in Alkohol und Äther. — Nitril $JC_6H_4CH_2CN$. Schmelzp. 50,5°.

Nitrophenylessigsäuren $NO_2C_6H_4CH_2COOH$. 1. o-Säure aus Phenylessigsäure durch Nitrieren[17]); aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure durch Oxydation[18]). Nadeln aus H_2O, Schmelzp. 141°. — Nitril $NO_2C_6H_4\ CH_2CN$ aus Benzylcyanid durch HNO_3[19]). Nadeln. Schmelzp. 84°. 2. m-Säure aus dem Nitril[20]). Nadeln aus H_2O, Schmelzp. 120°. — Nitril, Schmelzp. 61°[19]). 3. p-Säure aus Phenylessigsäure durch Einwirkung kalter, rauchender Salpetersäure[21]) oder aus dem Nitril durch rauchende Salzsäure[22]). Nadeln, Schmelzpunkt 151—152°. Löslich in Alkohol, schwer in H_2O. — Nitril $NO_2C_6H_4CH_2CN$ aus Benzylcyanid durch HNO_3[23]). Schmelzp. 116°.

Aminophenylessigsäuren $NH_2C_6H_4CH_2COOH$. 1. o-Säure ist nicht in freiem Zustande bekannt. Ihr Anhydrid ist das Oxindol $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_2\\NH\end{smallmatrix}CO$. Darstellung aus Dioxindol $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH(OH)\\NH\end{smallmatrix}CO$ durch Erwärmen mit Natriumamalgam in saurer Lösung[24]); aus der

[1]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 208 [1869].
[2]) Petrenko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2240 [1892].
[3]) Walter u. Wetzlich, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 184 [1900].
[4]) Bischoff u. Walden, Annalen d. Chemie **279**, 122 [1894].
[5]) Jochem, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 119 [1900].
[6]) Spiegel ,Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 239 [1881]. — R. Meyer, Annalen d. Chemie **220**, 42 [1883].
[7]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1295 [1895].
[8]) Bedson, Journ. Chem. Soc. London **37**, 94 [1880].
[9]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 841 [1882].
[10]) Jackson u. White, Jahresber. d. Chemie **1880**, 482.
[11]) Jackson u. Lowery, Amer. Chem. Journ. **3**, 247 [1881/82].
[12]) Hell u. Weinzweig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2447 [1895].
[13]) Glaser u. Radziszewski, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 142.
[14]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1420 [1898].
[15]) Maberg u. Robinson, Amer. Chem. Journ. **4**, 102 [1882].
[16]) Maberg u. Jackson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 56 [1878]; Amer. Chem. Journ. **2**, 253 [1880].
[17]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 648 [1870].
[18]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1041 [1897].
[19]) H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 507 [1884].
[20]) Gabriel u. Borgmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2064 [1883].
[21]) Maxwell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1765 [1879].
[22]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 834 [1882].
[23]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2342 [1881]. — Pschorr, Wolfes u. Buckow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 170 [1900].
[24]) Baeyer u. Knop, Annalen d. Chemie **140**, 29 [1866].

o-Nitroverbindung durch Zinn und Salzsäure[1]) oder durch Zinkstaub[2]); aus Indol durch Sulfurylchlorid[3]); aus Acetylphenylhydrazin und Kalk bei 200—220°[4]). — Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 120°, 126°, 120—125°; Siedep. 195° bei 17 mm[5]). Oxydiert sich an der Luft allmählich zu Dioxindol. Bei subcutaner Einführung ungiftig; der Harn (Hund, Mensch) enthält nach Eingabe per os oxydierte Farbstoffe[6]). 2. m-Säure aus m-Nitrophenylessigsäure durch Sn und HCl[7]). Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 148—149°. 3. p-Säure aus p-Nitrophenylessigsäure wie vorher[8]). Blättchen. Schmelzp. 199—200°. Löslich in Alkohol und heißem H_2O.

Phenylaminoessigsäure, α-Aminophenylessigsäure $C_6H_5CHNH_2COOH$ s. Phenylglycin.

Phenylsulfoessigsäure $C_6H_5CHSO_3HCOOH$. Die Ester erhält man aus Phenylbromessigsäureester durch Alkalisulfite[9]).

Phenylpropionsäuren.

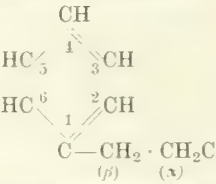
Mol.-Gewicht 150,10.

Zusammensetzung: 71,95% C, 6,73% H, 21,32% O.

$C_9H_{10}O_2$.

β-Phenylpropionsäure, Hydrozimtsäure, Benzylessigsäure.

$C_6H_5CH_2CH_2COOH$.



Vorkommen: Im Liquidambarsekrete und als Essigester im Cassiaöl[10]); im Verdauungskanale der Rinder (Panseninhalt mit Heu gefütterter Rinder).[11])

Bildung: Aus Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$ durch Natriumamalgam[12]), durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium[13]) oder Platin[14]), durch konz. HJ bei 100°[15]); durch elektrolytische Reduktion der Zimtsäure[16]); durch 20stündiges Kochen von Zimtsäure mit Natriumamylat[17]); aus zimtsaurem Natrium durch Reduktion unter Druck bei Gegenwart von CuO[18]); die Ester der Hydrozimtsäure entstehen aus den zimtsauren Estern durch katalytische Hydrierung[19]); beim Erhitzen von Benzylmalonsäure $C_6H_5CH_2CH(COOH)_2$ bei 180°[20]); aus Phenyläthylketon $C_6H_5COCH_2CH_3$ durch gelbes Schwefelammonium bei 200—220°[21]); aus Rottlerin $C_{33}H_{30}O_9$, dem Hauptbestandteil der Kamala,

[1]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 583 [1878]. — König u. Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 793 [1899].
[2]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3921 [1908].
[3]) Mazzara u. Borgo, Gazzetta chimica ital. **35**, II, 320 [1905].
[4]) Brunner, Monatshefte f. Chemie **18**, 531 [1898].
[5]) Wahl u. Bagard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 132 [1909].
[6]) Masson, Jahresber. d. Tierchemie **4**, 221 [1875].
[7]) Gabriel u. Borgmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2065 [1883].
[8]) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 209 [1869].
[9]) Papilisky, Jahresber. d. Chemie **1880**, 856.
[10]) Schimmel & Co., Chem.-Ztg. **13**, 1357 [1889].
[11]) Tappeiner, Jahresber. d. Tierchemie **15**, 280 [1886]; Zeitschr. f. Biol. **2**, 236 [1886].
[12]) Alexejew u. Erlenmeyer, Annalen d. Chemie **121**, 375 [1862].
[13]) Paal u. Hartmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3930 [1909].
[14]) Paal u. Gerum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2273 [1908].
[15]) Popow, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 111.
[16]) Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2933 [1906].
[17]) Diels u. Rhodius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1072 [1909].
[18]) Ipatjew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2097 [1909].
[19]) Darzens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 328 [1907].
[20]) Conrad, Annalen d. Chemie **204**, 176 [1880].
[21]) Willgerodt u. Merk, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 192 [1909].

durch 10stündiges Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge[1]). β-Phenylpropionsäure bildet sich ferner bei der Pankreasfäulnis von Eiweiß neben Buttersäure und Valeriansäure[2]); bei der Fäulnis von Rinderhirn neben Fettsäuren[3]) und bei der Fäulnis von Fibrin[4]); bei der Fäulnis von Eiweißstoffen neben Phenylessigsäure[5]); bei der Leimgärung[6]). Sie tritt nicht im Harn, wohl aber in den Faeces auf.

Darstellung: Aus Zimtsäure (1 T.) durch einstündiges Kochen mit JH vom Siedepunkt 127° (4 T.) und rotem Phosphor ($^1/_3$ T.) und Destillation der entstandenen Säure, Destillat über 280° wird besonders aufgefangen[7]). — Trennung von Benzoesäure vermittels des Zinksalzes[8]). — Nachweis von Hydrozimtsäure neben Allozimtsäure[9]).

Physiologische Eigenschaften: β-Phenylpropionsäure findet sich nach Einnahme per os im Harn (Hund) als Hippursäure[10]). Nach subcutaner Eingabe von β-phenylpropionsaurem Natrium (0,3—0,5 g pro Kilogramm Körpergewicht) treten im Harn β-Phenyloxypropionsäure und Acetophenon neben Hippursäure und Benzoesäure auf; Dakin erklärt die Oxydation im tierischen Organismus folgendermaßen[11]):

$C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (β-Phenylpropionsäure) → $C_6H_5CHOHCH_2COOH$ (β-Phenyl-β-oxypropionsäure) →

$C_6H_5COCH_2COOH$ (Benzoylessigsäure) → $C_6H_5COCH_3$ (Acetophenon) →

↓

C_6H_5COOH (Benzoesäure) → $C_6H_5CONHCH_2COOH$ (Hippursäure).

(Versuche bei Hunden und Katzen.) β-Phenylpropionsäure setzt die Eiweißzersetzung herab, vermindert also die Harnstoffausscheidung (per os beim Meerschweinchen)[12]). Geht im Organismus des Alkaptonurikers nicht in Homogentisinsäure über[13]). Die Säure wirkt stärker antiseptisch als Phenol oder Phenylessigsäure[14]). Wirkung auf Fäulnisbakterien[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Prismen aus Alkohol oder Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 48,7°. Siedep. 279—280°. Spez. Gew. 1,07115 bei 48,7°/0°. Ausdehnung $V_t = 1 + 0{,}0_370048\ (t - 48{,}7) + 0{,}0_510869\ (t - 48{,}7)$. Molekularbrechungsvermögen 68,41. Molekulare Verbrennungswärme 1085,5 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[16]). Löslich in H_2O (1 : 120 bei 20°), leichter in heißem H_2O und in Alkohol; mit Wasserdämpfen flüchtig. Krystallisationsgeschwindigkeit[17]). Krystallographische Untersuchung[18]). — Chromsäure oxydiert zu Benzoesäure; die Natronschmelze spaltet in Benzol, Diphenyl $(C_6H_5)_2$ und CO_2. Aus den Derivaten entstehen durch H_2SO_4 Ketone, nicht aus der Säure selbst. Durch P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$. Veresterung durch alkoholische Salzsäure[19]). — Katalyse[20]).

---

[1]) Telle, Archiv d. Pharmazie **244**, 441 [1906].

[2]) E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 107 [1879]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 491 [1885]; **10**, 150 [1886].

[3]) Stöckly, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 17 [1881]. — Nencki, Monatshefte f. Chemie **10**, 506, 908 [1889].

[4]) H. u. E. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 653 [1879].

[5]) H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 321 [1885]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 450 [1883]. — König u. Spieckermann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 721 [1901]; **6**, 193 [1903]; **11**, 178 [1905].

[6]) Nencki, Monatshefte d. Chemie **10**, 908 [1889].

[7]) Gabriel u. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1680 [1880].

[8]) E. Salkowski, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **147**, 1 [1897].

[9]) Michael u. Garner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 900 [1903].

[10]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 169 [1882/83]. — Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 60 [1883/84].

[11]) Dakin, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 404 [1908]. — Journ. of biol. Chemistry **4**, 419 [1908]; **5**, 173 [1908]; 413 [1909]; **6**, 203 [1909]. — Friedmann, Med. Klin. **1911**, 1088.

[12]) Desgrenz u. Guede, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 882 [1904].

[13]) Neubauer u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 81 [1904].

[14]) Parry Laws, Journ. of Physiol. **17**, 360 [1895].

[15]) Wernich, Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. **78**, 51 [1879].

[16]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 271 [1889].

[17]) Friedländer u. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 152 [1898].

[18]) Boeris, Zeitschr. f. Krystallographie **40**, 104 [1904].

[19]) Kailan, Monatshefte f. Chemie **28**, 1137/1163 [1907].

[20]) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 702 [1910].

Salze: [1]) $C_6H_5CH_2CH_2COONH_4$, leicht löslich in H_2O. — $C_6H_5CH_2CH_2COOK$. — $(C_6H_5CH_2CH_2CO_2)_2Ca + 2\,H_2O$, löslich in H_2O. — $(C_6H_5CH_2CH_2CO_2)_2Ba + 2\,H_2O$, löslich in H_2O. — $(C_6H_5CH_2CH_2CO_2)_2Zn + 2\,H_2O$. — $(C_6H_5CH_2CH_2CO_2)_2Pb + H_2O$. — $(C_6H_5CH_2CH_2CO_2)_2Cu$, schwer löslich in H_2O. — $C_6H_5CH_2CH_2CO_2Ag$, amorphes, schwer lösliches Pulver.

Derivate: **Methylester** $C_6H_5CH_2CH_2CO_2CH_3$ [2]). Siedep. 238—239°. Spez. Gew. 1,0455 bei 0°.

Äthylester $C_6H_5CH_2CH_2CO_2C_2H_5$ [2]). Aus Natrium, Essigäther und Benzylchlorid [3]). Siedep. 247,2°. Spez. Gew. 1,0343 bei 0°, 1,0212 bei 15°.

Benzylester $C_6H_5CH_2CH_2CO_2CH_2C_6H_5$. Aus Benzylchlorid und dem Silbersalz der Säure [4]). Siedep. 290—300°; 190—195° bei 10 mm. Schwer verseifbar durch Alkali. Zerfällt durch Erhitzen mit Na in Zimtsäure und Toluol.

Menthylester $C_6H_5CH_2CH_2CO_2C_{10}H_{19}$. Aus der Säure und überschüssigem $SOCl_2$ auf dem Wasserbad und Erhitzen des Gemisches nach Aufhören der HCl-Entwicklung mit Menthol auf 120° [5]). Prismen, Schmelzp. 28°, 32° [6]); Siedep. 210—212° bei 25 mm; 203° bei 15 mm [7]). $[\alpha]_D^{20} = -58{,}48°$ (für Benzol, c = 9,93).

Bornylester $C_6H_5CH_2CH_2CO_2C_{10}H_{17}$. Wird analog dem Menthylester dargestellt [5]). Siedep. 205—207° bei 20 mm.

Chlorid $C_6H_5CH_2CH_2COCl$. Aus der Säure und PCl_5 in Chloroformlösung [8]). Siedep. 117—119° bei 13 mm; 113,5—114° bei 13,5—14,5 mm [9]), 225° bei 760 mm.

Amid $C_6H_5CH_2CH_2CONH_2$. Entsteht beim Erhitzen von Ammoniakgas in die geschmolzene Säure bei 180—200° [10]). Schmelzp. 99°, 105° [11]).

Nitril $C_6H_5CH_2CH_2CN$. Kommt im ätherischen Öl der Brunnenkresse vor (Nasturtium officinale) [12]). Bildet sich aus Hydrozimtaldoxim $C_6H_5CH_2CH_2CH:N\cdot OH$ durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid [13]); beim Erhitzen von Benzylacetat mit Na auf 135° [14]). Siedep. 261°. Spez. Gew. 1,0014 bei 18°.

Hydrozimthydroxamsäure $C_6H_5CH_2CH_2C\cdot OH:NOH$. Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 78° [15]).

Substitutionsprodukte: **Chlorhydrozimtsäuren** $C_6H_4{}^{Cl}_{CH_2CH_2COOH}$.

o-Chlorhydrozimtsäure. Entsteht beim Kochen von o-Chlorzimtsäure und JH bei Gegenwart von rotem Phosphor [16]). Nadeln oder Blätter aus H_2O von Schmelzp. 96,5°.

m-Chlorhydrozimtsäure. Entsteht analog der o-Säure aus m-Chlorzimtsäure [16]) oder durch Natriumamalgam [17]). Blättchen aus Ligroin vom Schmelzp. 77—78°.

p-Chlorhydrozimtsäure. Durch Reduktion der p-Chlorzimtsäure (Gabriel, Herzberg); aus der p-Aminohydrozimtsäue [18]). Schmelzp. 124°.

β-Chlorhydrozimtsäure $C_6H_5CHClCH_2COOH$ [19]). Aus β-Phenylmilchsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)COOH$ durch rauchende HCl [20]); aus Zimtsäure [21]). Blättchen vom Schmelzp. 126°.

[1]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie **137**, 327 [1866].
[2]) Kailan, Monatshefte f. Chemie **28**, 1137/1163 [1907].
[3]) Lesemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 758 [1877].
[4]) Bacon, Amer. Chem. Journ. **33**, 68 [1904]. — Conrad u. Hodgkinson, Annalen d. Chemie **193**, 300 [1878].
[5]) Hilditch, Proc. Chem. Soc. London **23**, 287 [1907].
[6]) Rupe, Annalen d. Chemie **369**, 311 [1909].
[7]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1778 [1898].
[8]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 39, Anm. [1897].
[9]) Mohr, Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 305 [1904].
[10]) Weermann u. Jongkees, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 238 [1905]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2740 [1885].
[11]) Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 195 [1898].
[12]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 520 [1874]. — Gadamer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2339 [1899].
[13]) Dollfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1971 [1893].
[14]) Conrad u. Hodgkinson, Annalen d. Chemie **193**, 300 [1878].
[15]) Thiele u. Pickard, Annalen d. Chemie **309**, 197 [1899].
[16]) Gabriel u. Herzberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2037 [1883].
[17]) Miller u. Rohde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1892 [1890].
[18]) Miersch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2112 [1892].
[19]) Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1610 [1879].
[20]) Glaser, Annalen d. Chemie **147**, 95 [1868].
[21]) Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1867 [1881].

Dichlorhydrozimtsäure $C_6H_5CHClCHClCOOH$ (Zimtsäuredichlorid)[1]. Beim Einleiten von Chlor in eine CS_2-Zimtsäurelösung entsteht die i-Säure. Blättchen vom Schmelzp. 167—168°.

Bromhydrozimtsäuren $C_6H_4{<}^{Br}_{CH_2CH_2COOH}$.

o-Bromhydrozimtsäure. Entsteht beim Kochen von o-Bromzimtsäure mit JH und rotem Phosphor[2]. Schuppen aus Eisessig. Schmelzp. 98—99°.

m-Bromhydrozimtsäure. Aus m-Bromzimtsäure[2]. Prismen aus Essigsäure. Schmelzp. 74,5—75°.

p-Bromhydrozimtsäure. Aus Hydrozimtsäure und Brom in der Kälte[3]. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 136°. Siedep. 250° bei 30 mm.

α-Bromhydrozimtsäure $C_6H_5CH_2CHBrCOOH$. Aus Benzylbrommalonsäure bei 105° unter 10—15 mm Druck[4]. Siedep. 138—141° bei 0,2 mm. Schmelzp. 48—49°. Wird durch Brucin in die optisch aktiven Komponenten zerlegt.

β-Bromhydrozimtsäure $C_6H_5CHBrCH_2COOH$. Aus β-Phenylmilchsäure und rauchender HBr[5]; aus Zimtsäure durch HBr[6]. Schmelzp. 137°.

Dibromhydrozimtsäure $C_6H_5CHBrCHBrCOOH$ (Zimtsäuredibromid). Aus Zimtsäure durch Brom in ätherischer Lösung entsteht die i-Säure[7]. Schmelzp. 261°. Spaltung in die optisch aktiven Komponenten[8].

Jodhydrozimtsäuren $C_6H_4{<}^{J}_{CH_2CH_2COOH}$.

o-Jodhydrozimtsäure. Aus o-Jodzimtsäure durch HJ und rotem Phosphor (Gabriel, Herzberg). Blätter aus H_2O. Schmelzp. 102—103°.

m-Jodhydrozimtsäure. Durch Reduktion der m-Jodzimtsäure (Gabriel, Herzberg). Blättchen. Schmelzp. 65—66°.

p-Jodhydrozimtsäure. Durch Reduktion der p-Jodzimtsäure. Prismen aus H_2O. Schmelzp. 140—141°.

β-Jodhydrozimtsäure $C_6H_5CHJCH_2COOH$. Aus β-Phenylmilchsäure und rauchender HJ (Glaser); aus Zimtsäure durch HJ (Fittig, Binder). Krystalle aus CS_2 vom Schmelzp. 119—120°.

Nitrohydrozimtsäuren $C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2CH_2COOH}$.

o-Nitrohydrozimtsäure. Aus 2-Nitro-4-aminohydrozimtsäure durch Äthylnitril[9]; aus o-Nitrobenzylmalonsäurediäthylester durch HCl bei 145°[10]. Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 115°.

m-Nitrohydrozimtsäure. Aus 3-Nitro-4-aminohydrozimtsäure[11]. Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 117—118°.

p-Nitrohydrozimtsäure. Aus Hydrozimtsäure durch HNO_3 neben o-Säure[12]. Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 163—164°.

Aminohydrozimtsäure $C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2CH_2COOH}$.

---

[1]) Liebermann u. Finkenbeiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2235 [1895].

[2]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2215 [1882].

[3]) Glaser, Annalen d. Chemie **143**, 341 [1867]. — Gabriel u. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1683 [1880].

[4]) E. Fischer u. Carl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3996 [1908]. — E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3062 [1904].

[5]) Glaser, Annalen d. Chemie **147**, 96 [1868].

[6]) Fittig u. Binder, Annalen d. Chemie **195**, 132 [1879]. — Anschütz u. Kinnicutt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1221 [1878].

[7]) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 292 [1895]. — Fittig u. Binder, Annalen d. Chemie **195**, 140 [1879].

[8]) Liebermann u. Hartmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 829, 1664 [1893]. — Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 887 [1894].

[9]) Gabriel u. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1680 [1880].

[10]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 635 [1896].

[11]) Gabriel u. Steudemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 846 [1882].

[12]) Glaser u. Buchanan, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 193. — Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie **163**, 132 [1872].

o-Aminohydrozimtsäure. Das Anhydrid: Hydrocarbostyril $C_6H_4\begin{cases}NH\cdot CO\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{cases}$ entsteht aus o-Nitrozimtsäureester durch Reduktion[1]) oder beim Schmelzen von Hydrocarbostyril-β-carbonsäure[2]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 163°. Sehr beständig.

m-Aminohydrozimtsäure. Aus m-Nitrozimtsäure durch Reduktion[3]). Schmelzp. 84—85° (aus H_2O).

p-Aminohydrozimtsäure Aus p-Nitrozimtsäure und Ammoniak durch Ferrosulfat[3]); aus p-Nitrozimtsäureäthylester durch Reduktion[4]). Prismen aus H_2O vom Schmelzp. 131°.

α-Aminohydrozimtsäure $C_6H_5CH_2CHNH_2COOH$ s. Phenylalanin.

β-Aminohydrozimtsäure $C_6H_5CHNH_2CH_2COOH$. Aus Phenyl-β-Brompropionsäure und konz. Ammoniak bei 0°[5]). Schmelzp. 120—121° (aus H_2O).

Sulfohydrozimtsäuren $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\ CH_2CH_2COOH\end{cases}$.

m-Sulfohydrozimtsäure. Aus 4-Brom-3-sulfohydrozimtsäure durch Natriumamalgam[6]).

α-Sulfohydrozimtsäure $C_6H_5CH_2CHSO_3HCOOH$. Aus Zimtsäure und Kaliumsulfit[7]). In H_2O und Alkohol lösliche Krystalle.

α-Phenylpropionsäure, Hydratropasäure.

$CH_3CH\cdot C_6H_5COOH$.

Bildung: Aus Atropasäure $C_6H_5C\begin{matrix}CH_2\\ COOH\end{matrix}$ durch Natriumamalgam[7]); aus Acetophenoncyanhydrin durch Erhitzen auf 150—160° mit JH und rotem Phosphor[8]); beim Schmelzen von Phenylmethylmalonsäure[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 264—265°. Elektrisches Leitungsvermögen[10]). Wenig löslich in H_2O; mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch $KMnO_4$ zu Atrolactionsäure $CH_3\cdot C(OH)C_6H_5COOH$ oxydiert.

$(CH_3CHC_6H_5CO_2)_2Ca + 3\,H_2O$. — $(CH_3CHC_6H_5CO_2)_2Ba + 2\,H_2O$, löslich in H_2O. — $CH_3CHC_6H_5CO_2Ag$, löslich in H_2O.

Methylester $CH_3CHC_6H_5CO_2CH_3$, Siedep. 221°[11]).

Äthylester $CH_3CHC_6H_5CO_2C_2H_5$, Siedep. 230°.

Amid $CH_3CHC_6H_5CONH_2$, Schmelzp. 91—92°[8]).

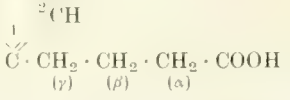
Nitril $CH_3CHC_6H_5CN$[8])[12]), Siedep. 230—232°.

γ-Phenylbuttersäure, β-Benzylpropionsäure.

Mol.-Gewicht 164,12.

Zusammensetzung: 73,12% C, 7,38% H, 19,50% O.

$C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$.



[1]) Friedländer u. Weinberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1423 [1882].
[2]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 667 [1896].
[3]) Gabriel u. Steudemann, Berichte d. Deutsch. chem Gesellschaft **15**, 846 [1882].
[4]) Stöhr, Annalen d. Chemie **225**, 59 [1884].
[5]) Posen, Annalen d. Chemie **195**, 144 [1879].
[6]) Göring, Jahresber. d. Chemie **1877**, 860.
[7]) Valet, Annalen d. Chemie **154**, 63 [1870].
[8]) Janssen, Annalen d. Chemie **250**, 136 [1889].
[9]) W. Wislicenus u. Goldstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 816 [1895].
[10]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 271 [1889].
[11]) Neure, Annalen d. Chemie **250**, 152 [1889].
[12]) V. Meyer, Annalen d. Chemie **250**, 123 [1889]. — Oliveri, Gazzetta chimica ital. **18**, 574 [1888].

Bildung: Aus dem Carlinen der Eberwurzel (Carlina acaulis) durch Oxydation mittels $KMnO_4$ [1]). — Entsteht ferner durch Reduktion der Phenyloxybuttersäure $C_6H_5CHOH \cdot CH_2CH_2COOH$ durch HJ bei 150° [2]), der β, γ-Phenylcrotonsäure $C_6H_5CH : CH \cdot CH_2COOH$ durch Natriumamalgam in der Wärme [3]), der Phenyl-α-oxycrotonsäure $C_6H_5CH : CH \cdot CHOHCOOH$ durch Natriumamalgam [4]) oder längeres Erhitzen mit konz. JH und rotem Phosphor auf 160° [5]); aus Phenylbutyrolacton $C_6H_5CHCH_2CH_2CO$ durch HJ und rotem Phos-
——— ——O

phor [6]); aus primärer Phenyläthylmalonsäure $C_6H_5CH_2CH_2CH(COOH)_2$ durch Erhitzen auf 140° [7]); beim Kochen von Phenylparaconsäure mit HJ und rotem Phosphor [6]).

Darstellung: [8]) [9]) Benzaldehyd wird mit wasserfreiem Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid 15—20 Stunden auf 125—130° erhitzt, unter vermindertem Druck destilliert (Abgabe von CO_2) und die entstandene Phenyl-β, γ-crotonsäure (Schmelzp. 86°) aus CS_2 umkrystallisiert und durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung reduziert. — Darstellung aus 1-Phenyl, 3-Brompropan durch Kombination mit Magnesium und Behandeln mit CO_2:

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br \rightarrow C_6H_5(CH_2)_3MgBr \xrightarrow{CO_2} C_6H_5(CH_2)_3CO_2MgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_5(CH_2)_3COOH + Mg(OH)Br$$ [10]).

Physiologische Eigenschaften: γ-Phenylbuttersäure wird durch den tierischen Organismus (Hund) als Phenacetursäure im Harn ausgeschieden [9]). Nach subcutaner Verabreichung tritt im Harn (Katze) neben Phenacetursäure p-Phenyl-β-oxybuttersäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$ auf [11]). Sie besitzt eine stärker antiseptische Wirkung als die Phenylpropionsäure [12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flache Blättchen aus H_2O vom Schmelzpunkt 51°, 51,7°. Sie dep. 290°, 165° bei 10 mm. Spez. Gew. 1,1366 bei 20°. Löslich in Alkohol, Äther oder warmem H_2O. — $[C_6H_5(CH_2)_3CO_2]_2Ca + 3 H_2O$, Nadeln in H_2O löslich. — Das Ba-Salz bildet dünne Blättchen.

Derivate und Substitutionsprodukte: Chlorid $C_6H_5(CH_2)_3COCl$ (Kipping, Hill). Flüssig. Wird durch H_2O langsam zersetzt.

Phenyl-γ-Chlorbuttersäure $C_6H_5CHClCH_2CH_2COOH$. Aus Phenyl-γ-oxybuttersäureanhydrid und bei 0° gesättigter HCl [13]). Krystalle aus CS_2 vom Schmelzp. 70°.

Phenylbrombuttersäuren. 1. $C_6H_5CHBrCH_2CH_2COOH$, Schmelzp. 69° [14]). 2. $C_6H_5 \cdot CH_2CHBrCH_2COOH$, Schmelzp. 54° [15]).

Phenyl-γ-Jodbuttersäure $C_6H_5CHJCH_2CH_2COOH$. Tafeln aus Chloroform vom Schmelzp. 77° unter Zersetzung [13]).

Phenyl-γ-Aminobuttersäure $C_6H_5CHNH_2CH_2CH_2COOH$. Schmelzp. 85—86° (wasserfrei). (Fittig.)

---

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 726 [1906].
2) Burcker, Annales de Chim. et de Phys. [5] **26**, 459 [1882].
3) Jayne, Annalen d. Chemie **216**, 108 [1883].
4) Fittig u. Petkow, Annalen d. Chemie **299**, 28 [1898].
5) Pulvermacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 464 [1893].
6) Shields, Annalen d. Chemie **288**, 204 [1895].
7) E. Fischer u. Schmitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2208 [1906].
8) Kipping u. Hill, Journ. Chem. Soc. London **75**, 147 [1899].
9) Knoop, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 150 [1904/05].
10) Rupe u. Proske, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1233 [1910].
11) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **5**, 173 [1908].
12) Parry Laws, Journ. of Physiol. **17**, 360 [1895].
13) Fittig u. Morris, Annalen d. Chemie **256**, 158 [1890].
14) Jayne, Annalen d. Chemie **216**, 102 [1883]. — Fittig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 202 [1884].
15) Fittig u. Luib, Annalen d. Chemie **283**, 303 [1894].

B. Ungesättigte, einwertige, einbasische Säuren.

Von

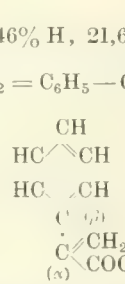
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Atropasäure, α-Phenylacrylsäure.

Mol.-Gewicht 148,08.

Zusammensetzung: 72,93% C, 5,46% H, 21,61% O.

$$C_9H_8O_2 = C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup CH_2\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$



Bildung: Aus Atropamin $C_{17}H_{21}O_2N$ oder Atropin $C_{17}H_{23}O_3N$ durch Spaltung mittels Baryt[1]) oder rauchender Salzsäure[2]) neben Isotropasäure $C_{18}H_{16}O_4$, Tropin $C_8H_{15}ON$ und Tropasäure $C_6H_5CH\begin{matrix}CH_2OH\\ COOH\end{matrix}$; aus dem Mandragorin der Mandragorawurzel $C_{17}H_{19}O_2N$ gleichfalls durch Spaltung[3]); aus Atrolactinsäure $C_6H_5C(OH)\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}$ durch konz. HCl[4]); aus Chlorhydratropasäure $C_6H_5CCl\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COOH\end{matrix}$ durch NaOH[5]).

Darstellung: Atropin wird mit in H_2O aufgeschlämmtem Barythydrat 15 Stunden gekocht, nach dem Einengen wird heiß filtriert und mit HCl gefällt. Die auskrystallisierte Saure — der Rest wird aus der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Äther gewonnen — wird aus etwa 50proz. Alkohol zur Reinigung umkrystallisiert[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus H_2O oder Tafeln aus Alkohol vom Schmelzp. 106,5°. Siedepunkt bei 75 mm 202—204°; unter Luftdruck bei 267° (nicht unzersetzt). Mit Wasserdämpfen flüchtig; die Dämpfe reizen zum Husten und besitzen den Geruch der Spiraeablüten. Molekulare Verbrennungswärme 1043,8 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[7]). In H_2O wenig, leicht in CS_2 löslich. Chromsäure oxydiert zu Benzoesäure und CO_2, Natriumamalgam reduziert zu Hydratropasäure, die Kalischmelze führt in Ameisensäure und α-Tolylsäure über. Durch rauchende Halogenwasserstoffe entstehen Substitutionsprodukte der Hydratropasäure, durch HClO Chlortropasäure, durch Erhitzen α- und β-Isatropasäure. Aus Atropasäure und Tropin kann Atropamin synthetisch dargestellt werden[8]). Die Alkalisalze der Atropasäure geben mit Mangansalzlösungen keine Fällung (Unterschied von Zimtsäure). Esterbildung[9]).

---

[1]) Kraut, Annalen d. Chemie **128**, 282 [1863]. — Pfeiffer, Annalen d. Chemie **128**, 273 [1863].
[2]) Lossen, Annalen d. Chemie **138**, 230 [1866]. — Hesse, Archiv d. Pharmazie **261**, 87 [1891].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 274 [1901].
[4]) Ladenburg u. Rügheimer, Annalen d. Chemie **217**, 74 [1883].
[5]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 237 [1881].
[6]) Fittig u. Wurster, Annalen d. Chemie **195**, 147, 162 [1879].
[7]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 276 [1889].
[8]) Ladenburg, Annalen d. Chemie **217**, 290 [1883].
[9]) Sudborough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. London **73**, 91 [1898].

Salze: $[CH_2 : C(C_6H_5)COO]_2Ca + 5\,H_2O$, in H_2O löslich. — $CH_2 : C(C_6H_5)COOAg$, Warzen.

Menthylester $C_{19}H_{28}O_2$. Öl. Polymerisiert sich schnell[1]). $[\alpha]_D^{20} = -63{,}33°$ (c = 10,00).

Chlorid $C_6H_5C\overset{CH_2}{\underset{COCl}{}}$. Aus dem trocknen Natriumsalz der Säure durch $POCl_3$ in Benzol[1]).

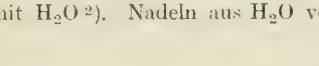
Bromatropasäure $C_6H_5C\overset{CHBr}{\underset{COOH}{}}$. Entsteht beim Kochen von Dibromhydratropasäure mit H_2O[2]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 130°. Wird durch Alkali nicht zersetzt.

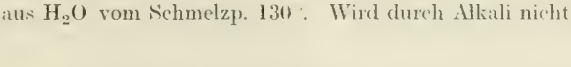
Isoatropasäuren.

Mol.-Gewicht 296,16.

Zusammensetzung: 72,93% C, 5,46% H, 21,61% O.

$C_8H_{16}O_4$.



oder 

Bildung: Aus Atropin durch Erhitzen mit rauchender HCl auf 120—130° oder im Rohr[3]); aus Atropasäure durch Kochen mit H_2O oder Erhitzen auf 140°[4]).

Darstellung der α-Säure: Atropasäure wird im Autoklaven 24—36 Stunden auf 140 bis 160° (allmählich steigende Temperatur) erhitzt, nach Erkalten mit Eisessig und Alkohol behandelt und die Säure zuletzt aus Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konstitution[5]). Warzen vom Schmelzpunkt 237—238°. Schwer in H_2O, leichter in Alkohol oder Eisessig löslich; in CS_2 fast unlöslich (Unterschied von Atropasäure), ebenso in Äther, Benzol oder Ligroin. Chromsäure oxydiert zu Anthrachinon, o-Benzoylbenzoesäure, Essigsäure und CO_2; konz. H_2SO_4 liefert Isatronsäure $C_{17}H_{14}O_2$ bei 40—45°, bei 90° Atronylensulfonsäure. Brom oder Natriumamalgam wirken auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, HBr bei 140° noch nicht. Bei der Destillation entstehen Atronol, Atronsäure $C_{17}H_{14}O_2$ und β-Isatropasäure (Fittig).

Salze: $C_{18}H_{14}O_4Ca + 2\,H_2O$, unlöslich in H_2O. — $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2\frac{1}{2}\,H_2O$, schwer löslich in H_2O.

Ester: Monoäthylester $C_{18}H_{15}O_4C_2H_5$. Aus der Säure in abs. alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas[6]). Schmelzp. 186° (aus Alkohol). Löslich in Benzol.

Diäthylester $C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Entsteht neben dem Monoester beim Erhitzen auf 65°[9]). Schmelzp. 78—79° (aus Ligroin). Löslich in Alkohol.

Darstellung der β-Säure: Aus Atropasäure durch längeres Kochen mit H_2O. Wird mechanisch von den beim Umkrystallisieren zuerst sich abscheidenden Krystallen der α-Säure getrennt. — Die β-Säure entsteht ferner aus α-Isoatropasäureäthylester durch KOH (Liebermann).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln aus H_2O von Schmelzp. 206° (bei 130° getrocknet). In H_2O leichter löslich als die α-Säure, löslich in Alkohol oder Eisessig. Beim Erhitzen auf 220—225° entsteht die α-Säure. Verhält sich gegen Chromsäure oder konz. H_2SO_4 wie die α-Säure. — $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3\,H_2O$, aus dem Ammoniumsalz und $CaCl_2$.

Methylester $C_{18}H_{15}O_4CH_3$. Schmelzp. 91°. Entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in eine methylalkoholische Lösung der Säure[7]).

Diäthylester $C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Sirup[8]).

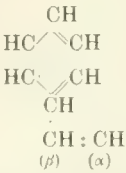
[1]) Rupe, Annalen d. Chemie **369**, 311 [1909].
[2]) Fittig u. Wurster, Annalen d. Chemie **195**, 147, 162 [1879].
[3]) Lossen, Annalen d. Chemie **138**, 237 [1866].
[4]) Fittig u. Wurster, Annalen d. Chemie **195**, 148 [1879]; **206**, 34 [1881].
[5]) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 766 [1908]. — Michael u. Bucher, Amer. Chem. Journ. **20**, 117 [1898].
[6]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 139 [1895].
[7]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2349 [1888].
[8]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 141 [1895].

Zimtsäure, β-Phenylacrylsäure.

Mol.-Gewicht 148,08.

Zusammensetzung: 72,93% C, 5,46% H, 21,61% O.

$$C_9H_8O_2 = C_6H_5CH:CHCOOH = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot H \\ \| \\ H\cdot C\cdot COOH \end{matrix}$$



Vorkommen: Im flüssigen Storax frei und als Cinnamylester[1]); im Tolubalsam frei[2]) und als Benzylester neben Benzoesäure[3]); im Perubalsam frei und als Peruvylester[4]); im Benzoeharz[5]); im Guttaperchaharz[6]) und in der Aloe[7]) als Ester; im gelben Xanthorrhoeaharz[8]); im Cassiaöl[9]); in den Blättern und Stengeln von Globularia alypum und Globularia vulgaris[10]); in den Blättern von Eukianthus japonicus (Japan)[11]); in den Blättern von Cinnamonum[12]); in Myrospermum[13]) (Gattung der Papilionaceen).

Bildung: Aus Benzaldehyd und Acetylchlorid[14]) oder Essigsäure mit HCl oder $ZnCl_2$[15]); aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid und Natriumsalzen von Fettsäuren[16]); aus Benzaldehyd und Malonsäure bei 130°[17]), bei Gegenwart von Aminosäuren bei 100°[18]); aus malonsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig[19]); aus β-Phenyläthylenmilchsäure[20]); bei der Destillation der Isoatropasäure[21]); aus Phenyl-β-milchsäure $C_6H_5CHOHCH_2C_6H_5$ durch Phosgen[22]); aus Allozimtsäure bei 100°[23]) oder durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht[24]); aus Phenyl-β-milchsäureamid durch HCl[25]); aus p-Sulfozimtsäure durch Aluminium-

[1]) Simon, Annalen d. Chemie **31**, 266 [1839]. — Strecker, Annalen d. Chemie **70**, 11 [1849]; **74**, 112 [1850]. — Gößmann, Annalen d. Chemie **99**, 376 [1856].

[2]) Frémy, Annalen d. Chemie **30**, 338 [1839]. — Deville, Annalen d. Chemie **44**, 304 [1842]. — Kopp, Annalen d. Chemie **60**, 269 [1846.

[3]) Busse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 830 [1876].

[4]) Kraut, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 180 [1869]. — Délafontaine, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 156. — Thoms, Archiv d. Pharmazie **237**, 271 [1899]. — Tschirch, Pharmaz. Centralhalle **46**, 803 [1905]. — Hellström, Archiv d. Pharmazie **243**, 218 [1905].

[5]) Kolbe u. Lautemann, Annalen d. Chemie **119**, 136 [1861]; **125**, 113 [1863]; **129**, 136 [1864]. — Aschoff, Jahresber. d. Chemie **1861**, 400.

[6]) Van Romburgh, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3440 [1904].

[7]) Tschirch, Die Harze u. die Harzbehälter. Leipzig 1906, S. 1067.

[8]) Tschirch u. Hildebrand, Chem. Centralbl. **1897**, I, 421. — Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1897** II, 66.

[9]) Schimmel & Co., Chem.-Ztg. **13**, 1357 [1889].

[10]) Heckel u. Schlagdenhaufen, Annales de Chim. et de Phys. [5] **28**, 69 [1883].

[11]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 297 [1886].

[12]) Kuhn, Amer. Journ. of Pharmacy **49**, 12 [1877].

[13]) Stieren, Just botan. Jahresber. **1885**, I, 64.

[14]) Bertagnini, Annalen d. Chemie **100**, 126 [1856].

[15]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 412 [1870].

[16]) Perkin, Jahresber. d. Chemie **1877**, 789. — Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 68 [1877]. — Slocum, Annalen d. Chemie **227**, 55 [1885]. — Störmer u. Kippe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3032 [1905].

[17]) Michael, Amer. Chem. Journ. **5**, 205 [1883/84].

[18]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **7**, 49 [1909].

[19]) Fittig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1436 [1883].

[20]) Andrijewski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1635 [1908].

[21]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 125 [1889].

[22]) Einhorn u. Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3639 [1902].

[23]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie **287**, 15 [1895].

[24]) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4865 [1909].

[25]) Gabriel u. Eschenbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1129 [1897].

amalgam[1]); aus Leim durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Ausäthern, ferner aus Casein[2]); aus Eieralbumin (Phenylchlormilchsäure)[3]).

Darstellung: Die freie Zimtsäure wird aus im Dampfbade filtriertem Storax durch aufeinanderfolgende Behandlung mit NaOH und CO_2 und Fällen des Filtrates mit HCl gewonnen. Die im Storax als Ester befindliche Zimtsäure muß vorher durch Kochen mit NaOH verseift werden[4]). Zur Reinigung wird die Säure aus Ligroin umkrystallisiert[5]). — Quantitative Abscheidung der Zimtsäure aus Storax mittels Brucin[6]). — Synthetische Darstellungen der Zimtsäure: Durch Erhitzen von Benzalhalogen mit wasserfreiem Alkaliacetat auf 180 bis 200°[7]); ferner aus Benzaldehyd und Malonsäure bei Gegenwart von Ammoniak oder Aminen[8]); aus Benzylidenaceton und Natriumhypochlorit[9]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Eingabe von Zimtsäure treten im Hunde- oder Katzenharn neben Hippursäure[10]) Acetophenon und Phenyl-β-oxypropionsäure auf[11]); im Hundeharn findet sich auch ein kleiner Teil unveränderter Zimtsäure wieder[12]). Nach subcutaner Einführung des Ammoniumsalzes erscheint im Hunde- und Katzenharn die Zimtsäure ebenfalls als Hippursäure, daneben Cinnamoylglykokoll und Phenyl-β-oxypropionsäure[11]). Zimtsäure vermindert durch Herabsetzung der Eiweißzersetzung die Harnstoffausscheidung (Meerschweinchen per os)[13]). Geht im Organismus des Alkaptonurikers nicht in Homogentisinsäure über[14]). Verwendung der Zimtsäure gegen Tuberkulose[15]). Zimtsaures Natrium („Hetol") ist ein schwaches Antisepticum und Narkoticum[16]). Verzögert die Labgerinnung[17]). Gärungshemmende Wirkung der Zimtsäure[18]); Aspergillus nig. reduziert zu Styrol $C_6H_5CH : CH_2$[19]). Verhalten zu Bact. coli[20]). Spaltung des Zimtsäuredibromids durch Hefen[21]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über stereoisomere Zimtsäuren[22]). Monokline Säulen aus Alkohol vom Schmelzp. 133°, 134—135° (α-Zimtsäure aus Storax nach Erlenmeyer; für die β-Zimtsäure, welche durch Umlagerung aus der α-Verbindung entsteht, gibt Erlenmeyer den Schmelzp. 132—133° an; die synthetische Zimtsäure ist nach Erlenmeyer ein Gemisch der α- und β-Säure; außerdem beobachtete er noch eine trikline

[1]) Moore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2014 [1900].
[2]) Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 347 [1901/02].
[3]) Ducceschi, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 339 [1901/02].
[4]) Miller, Annalen d. Chemie **188**, 196 [1877]. — Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie **163**, 123 [1872].
[5]) Rudnew, Annalen d. Chemie **173**, 10 [1874].
[6]) Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3891 [1905]. — Marckwald u. Meth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1171 [1906].
[7]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 17 467, 18 232. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 26—28.
[8]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2602 [1898].
[9]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 21 162. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 28.
[10]) Erdmann u. Marchand, Annalen d. Chemie **44**, 344 [1842].
[11]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **5**, 413 [1909]; **6**, 203, 221 [1909].
[12]) Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 274 [1893].
[13]) Desgrez u. Guende, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 882 [1905].
[14]) Neubauer u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 81 [1904].
[15]) Landerer, Behandlung der Tuberkulose mit Zimtsäure. Leipzig 1898. — Morgan, Pharmac. Journ. [4] **20**, 816 [1905].
[16]) Bokorny, Chem.-Ztg. **28**, 989 [1904].
[17]) Bokorny, Chem.-Ztg. **25**, 3 [1901].
[18]) Fleck, Jahresber. d. Tierchemie **5**, 295 [1876].
[19]) Oliviero, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 62 [1906]. — Herzog u. Ripke, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 43 [1908]. — Czapek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 47 [1903].
[20]) Péré, Annales de l'Inst. Pasteur **6**, 512 [1892].
[21]) Stavenhagen u. Finkenbeiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 456 [1894].
[22]) Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3499 [1904]; **39**, 285, 1570 [1905]. — Marckwald u. Meth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1966, 2598 [1905]. — Erlenmeyer jun. u. Barkow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 653 [1906]. — Biilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 182 [1909]. — Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 502, 513, 521 [1909]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1027 [1909]. — Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2649, 2655 [1909]; **43**, 955, 1076 [1910]. — Riiber u. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 453 [1910].

Zimtsäure vom Schmelzp. 80°); Siedep. 300°. Sublimiert im abs. Vakuum bei 108°. Spez. Gew. 1,0565 bei 133°/0°; 1,2475 bei 4°. $V_t = 1 + 0{,}0_3 69205\,(t - 133°) + 0{,}0_3 16428\,(t - 133°)^2$. Brechungsvermögen[1]). Elektrische Leitfähigkeit[2]). Molekulare Verbrennungswärme 1042,3 Cal. Aus dem kryoskopischen Verhalten ergibt sich für die Zimtsäure die Formel: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ \| \\ H \cdot C \cdot COOH \end{matrix}$[3]). Sie ist in H_2O wenig löslich (1 : 3500 bei gewöhnlicher Temperatur), in abs. Alkohol 1 : 4,3 T., in Chloroform leichter als in Schwefelkohlenstoff, leicht in Äther, wenig in Ligroin. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Bei raschem Erhitzen destilliert sie unzersetzt, bei längerem zerfällt sie in Styrol und CO_2; beim Erhitzen im Rohr auf 350° in Styrol und Metastyrol. Durch die Kalischmelze entstehen Essigsäure und Benzoesäure, durch die Natronschmelze Benzol und CO_2. Oxydationsmittel oxydieren zu Benzaldehyd (Unterschied von Benzoesäure) und dann zu Benzoesäure; $KMnO_4$ führt zu Phenylglycerinsäure $C_6H_5(CHOH)_2COOH$ (Schmelzp. 141°). Natriumamalgam und H_2O reduzieren zu Hydrozimtsäure, deren Jod- oder Bromverbindungen durch die rauchenden Halogenwasserstoffsäuren aus Zimtsäure entstehen. Mit Chlor in CS_2-Lösung entstehen Dichloride vom Schmelzp. 168° und 86°. Brom wird addiert unter Bildung von Dibromiden[4]). Behandeln mit H_2SO_4 ergibt Spaltungsprodukte, längeres Kochen Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$[5]). Veresterung durch alkoholische Salzsäure[6]). Beim Einleiten von NO_2 in eine Benzolzimtsäurelösung entsteht Zimtsäurediniträr $C_6H_5CH : CHCO_2(NO_2)_2$. Verhalten gegen Hydoxylamin[7]). Durch Belichten geht die Zimtsäure in α-Truxillsäure $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH \\ | \quad | \\ HOOC \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ über[8]); im Lichte der Uransalze wird sie zu Benzaldehyd oxydiert[9]). Die neutralen, löslichen Salze der Zimtsäure fällen Manganlösung (Unterschied von Atropasäure). Trennung von Zimtsäure und Benzoesäure[10]).

Salze:[11]) $C_6H_5CH : CHCO_2NH_4$. — $C_6H_5CH : CHCO_2NH_4 + C_6H_5CH : CHCOOH$. — $C_6H_5CH : CHCOONa$, „Hetol", löslich in H_2O. $C_6H_5CHCHCO_2Na + C_6H_5CHCHCOOH$. $C_6H_5CHCHCO_2K$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Mg + 3\,H_2O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Ca + 3\,H_2O$, in H_2O wenig lösliche Nadeln. $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Sr + 4\,H_2O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Ba + 2\,H_2O$. $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Zn + 2\,H_2O$. $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Cd + 2\,H_2O$. Hg-Salze wirken auf Zimtsäure nicht ein[12]). $(C_6H_5CHCHCO_2)_4Th$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Pb$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Mn + 4\,H_2O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Cu + x \cdot Cu(OH)_2$. — Über Brucinsalze siehe stereoisomere Zimtsäuren (Erlenmeyer). Additionsprodukte der Zimtsäure[13]). — Verbindung mit Kakodyl : $C_6H_5CHCHCOOH \cdot (CH_3)_2As : O \cdot OH$, in Alkohol lösliche Prismen.

Derivate der Zimtsäure:

Methylester.

Mol.-Gewicht 162,10.

Zusammensetzung: 74,03% C, 6,23% H, 19,74% O.

$$C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5CH : CHCO_2CH_3.$$

[1]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2907 [1896].

[2]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 276 [1889]. — Schaller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 497 [1898].

[3]) Bruno u. Gorni, Atti della Accademia dei Lincei [5] **8**, I, 462 [1899].

[4]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3660 [1901].

[5]) Erdmann, Annalen d. Chemie **216**, 180 [1883].

[6]) Kailan, Monatshefte d. Chemie **28**, 1137, 1163 [1907]. — Sudborough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. London **73**, 91 [1898].

[7]) Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4305 [1903].

[8]) Riiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2908 [1902].

[9]) Jorissen, Chem. Centralbl. **1901**, I, 136.

[10]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **237**, 279 [1899].

[11]) Kopp, Jahresber. d. Chemie **1861**, 418. — Carrick, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 514 [1892]. — Perkin, Jahresber. d. Chemie **1877**, 789.

[12]) Biilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2571 [1902].

[13]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 213 [1899]; **21**, 349 [1902].

Vorkommen: In den Blättern[1]) und Wurzelstöcken[2]) von Alpinia malaccensis; im Öl der Wartarafrüchte[3]); Zimtsäureester kommen ferner vor als Tannolharze in Pflanzen[4]), in Thea chinensis[5]), in Erythroxylon loca[6]), in Scrophularia nodosa[7]) und im ätherischen Öl von Kaempferia Galanga[8]).

Darstellung: Aus Zimtsäure durch alkoholische Salzsäure[9]); aus Zimtsäure und Chlorkohlensäureester bei Pyridingegenwart[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 36°. Siedep. 259 bis 260°; 256° bei 745 mm. Spez. Gew. 1,0415 bei 36°/0°. Ausdehnung $V_t = 1 + 0{,}0_375009\,(t-36) + 0{,}0510053\,(t-36)^2 + 0{,}0_948165\,(t-36)^3$. Molekulare Verbrennungswärme 1213,6 Cal. Brechungsvermögen[11]). Verseifung durch Alkali ergibt die Komponenten. HNO_3 wirkt unter Bildung von o- und p-Nitroestern ein[12]). Verhalten gegen organische Magnesiumverbindungen[13]).

Äthylester.

Mol.-Gewicht 176,12.

Zusammensetzung: 74,95% C, 6,88% H, 18,17% O.

$$C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5CH : CHCO_2C_2H_5.$$

Vorkommen: In kleiner Menge im flüssigen Storax[14]).

Darstellung: Aus der Säure durch alkoholische HCl (Kailan); entsteht ferner bei der Destillation des Kupfersalzes des Benzylidenoxalessigsäuremonoäthylesters[15]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 12°. Siedep. 271°; 226° bei 250 mm. Spez. Gew. 1,0662 bei 0°; 1,0546 bei 15°. Brechungsvermögen 1,55216. — Elektrische Leitfähigkeit[16]). Ausdehnung $V_t = 1 + 0{,}0_3807\,t + 0{,}0_680135\,t^2 + 0{,}0_811530\,t^3$. — Dielektrizitätskonstante[17]). Verseifung ergibt die Komponenten. Verbindet sich mit Natriumacetessigester zu $C_9H_7O_2C_2H_5 + 2\,C_4H_4O_3(C_2H_5)Na$; beim Erhitzen mit Alkohol entsteht der Ester $C_{13}H_{11}O_4C_2H_5$.

Phenylester $C_6H_5CHCHCO_2C_6H_5$. Schmelzp. 72,5°. Siedep. 205—207° bei 15 mm. Wird dargestellt aus Phenol und Zimtsäurechlorid[18]) oder aus Phenol und Zimtsäure durch Einwirkung von P_2O_5 in Chloroformlösung[19]). Zerfällt bei der Destillation in Stilben $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ und CO_2.

Phenylpropylester $C_6H_5CHCHCO_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5$. Kommt im Storax[20]) vor und im Xanthorrhoeaharzöl[21]). Öl, nicht unzersetzt destillierbar. Bildet sich bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Styracindibromid mit Zink und Schwefelsäure[20]). — Brom führt in Styracindibromid über $C_6H_5CHCHCO_2CH_2(CHBr)_2C_6H_5$.

m-Kresylester $C_6H_5CHCHCO_2C_6H_4CH_3$. Krystalle vom Schmelzp. 65°[22]). „Hetokresol"; wird als Streupulver verwendet.

---

[1]) v. Romburgh, Kon. Acad. van Wet. Amsterdam 1900, S. 445.
[2]) Schimmel & Co., Chem. Centralbl. **1899**, I, 1043.
[3]) Bericht d. Firma Schimmel & Co **1900**, I, 50; **1901**, I, 62.
[4]) Tschirch, Archiv d. Pharmazie **245**, 380 [1907].
[5]) Weppen, Archiv d. Pharmazie **202**, 9 [1874].
[6]) Frankfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 133 [1889].
[7]) Koch, Archiv d. Pharmazie **233**, 48 [1895].
[8]) v. Romburgh, Kon. Acad. van Wet. Amsterdam 1902, S. 618.
[9]) Kailan, Monatshefte f. Chemie **28**, 1137 [1907].
[10]) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2557 [1909].
[11]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2907 [1896].
[12]) Wahl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 695 [1901].
[13]) Kohler u. Heritage, Amer. Chem. Journ. **33**, 21 [1905].
[14]) v. Miller, Annalen d. Chemie **188**, 184 [1877]; **189**, 338 [1877].
[15]) W. Wislicenus u. Jensen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3449 [1892].
[16]) Bartoli, Gazzetta chimica ital. [2] **24**, 164 [1895].
[17]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 311 [1897].
[18]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1945 [1885].
[19]) Bakunin, Gazzetta chimica ital. [2] **30**, 357 [1900].
[20]) v. Miller, Annalen d. Chemie **188**, 184 [1877]; **189**, 353 [1877]; Archiv d. Pharmazie **220**, 648 [1882].
[21]) Hildebrand, Archiv d. Pharmazie **234**, 703 [1896].
[22]) Kalle & Co., D. R. P. 99 567; Chem. Centralbl. **1899**, I, 461.

p-Kresylester $C_6H_5CHCHCO_2C_6H_4CH_3$ [1]). Schmelzp. 100—101°. Siedep. 230° bei 15 mm.

Thymylester $C_6H_5CHCHCO_2C_{10}H_{13}$ [1])[2]). Schmelzp. 74°. Siedep. 239—240° bei 15 mm.

Brenzcatechinester $(C_6H_5CHCHCO_2)_2C_6H_4$ [3]). Schmelzp. 129°. Krystalle aus Alkohol.

Guajocolester $C_6H_5CHCHCO_2C_6H_4OCH_3$. („Styracol.") Nadeln. Schmelzp. 130°; löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in H_2O und verdünnten Säuren. Darmdesinfiziens. Darstellung aus Zimtsäurechlorid oder -anhydrid und Guajacol[4]).

Eugenolester $C_6H_5CHCHCO_2C_6H_3C_3H_5OCH_3$ [5]). Schmelzp. 90°.

Benzylester.

Mol.-Gewicht 238,14.

Zusammensetzung: 80,62% C, 5,94% H, 13,44% O.

$$C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5CHCHCO_2CH_2C_6H_5.$$

Vorkommen: Im Perubalsam[6]) und im Tolubalsam[7]).

Darstellung: Wird dargestellt aus zimtsaurem Alkali durch Benzylchlorid[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen vom Schmelzp. 39°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Verseifbar in seine Komponenten. Verwendung gegen Scabies.

Styrylester (Styracin).

Mol.-Gewicht 264,16.

Zusammensetzung: 81,77% C, 6,12% H, 12,11% O.

$$C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5CHCHCO_2CH_2CHCHC_6H_5.$$

Vorkommen: Kommt vor im Storax[9]) und im Xanthorrhoeaharz[10]).

Darstellung: Wird aus filtriertem Storax dargestellt durch Auswaschen mit verdünnter NaOH und H_2O und Umkrystallisieren aus Alkohol[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln oder Säulen. Schmelzpunkt 44°. Spez. Gew. 1,085 bei 16,5° (in unreinem, flüssigem Zustande), 1,1565 (in festem Zustande). Löslich in 3 T. heißem, in 20—22 T. kaltem Alkohol und in 3 T. Äther. Wird in Säure und Alkohol zurückverseift. Addiert Cl oder Br.

Naphtylester $C_6H_5CHCHCO_2C_{10}H_7$ [12]). Schmelzp. 101—102°.

Menthylester $C_6H_5CHCHCO_2C_{10}H_{19}$ [13]). Gelbliches Öl. Siedep. 230—233° bei 27 mm [14]). $[\alpha]_D^{20} = -76{,}95°$ (für Benzol c = 9,90).

Bornylester $C_6H_5CHCHCO_2C_{10}H_{17}$. Aus Borneol und Zimtsäure durch HCl [14]). Öl; Siedep. 226—230° bei 27 mm.

Cholesterinester $C_6H_5CHCHCO_2C_{27}H_{43}$ [15]). Tafeln vom Schmelzp. 149°.

Koprosterinester $C_6H_5CHCHCO_2C_{27}H_{47}$ [15]). Säulen vom Schmelzp. 169°.

---

[1]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1946 [1885].

[2]) Kalle & Co., D. R. P. 107 230; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1086.

[3]) Hartmann u. Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3533 [1892].

[4]) Knoll & Co., D. R. P. 62 176. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 849.

[5]) Nencki u. v. Heyden, D. R. P. 68 111 [1891].

[6]) Delafontaine, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 156. — Kraut, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 180 [1869]. — Kachler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 512 [1869]. — Tschirch, Pharmaz. Ztg. **1899**, 77; Archiv d. Pharmazie **232**, 70 [1894].

[7]) Busse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 830 [1876]. — Tschirch u. Oberländer, Archiv d. Pharmazie **232**, 559 [1894].

[8]) Grimaux, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 157. — Kalle & Co., D. R. P. 127 649 [1900]. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **6**, 1234.

[9]) v. Miller, Annalen d. Chemie **188**, 200 [1877]; Archiv d. Pharmazie **220**, 648 [1882]. — Laubenheimer, Annalen d. Chemie **164**, 289 [1872].

[10]) Hildebrand, Archiv d. Pharmazie **234**, 703 [1896].

[11]) v. Miller, Annalen d. Chemie **189**, 353 [1877].

[12]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1946 [1885].

[13]) Cohen u. Whiteley, Journ. Chem. Soc. London **79**, 1308 [1901].

[14]) Hilditch, Proc. Chem. Soc. London **23**, 287 [1907]. — Rupe, Annalen d. Chemie **369**, 311 [1909].

[15]) Bondzynski u. Humnicki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 403 [1896/97].

Zimtsäurechlorid, Cinnamylchlorid $C_6H_5CHCHCOCl$. Schmelzp. 35—36°. Siedep. 154° bei 25 mm; 136—137° bei 15 mm [1]). Nicht unzersetzt flüchtig. Wird dargestellt aus der Säure und PCl_5 oder PCl_3 [2]).

Cyanid $C_6H_5CHCHCOCN$. Aus dem Chlorid und AgCN bei 100° [2]). Prismen aus Äther vom Schmelzp. 114—115°.

Anhydrid $(C_6H_5CHCHCO)_2O$ [3]). Aus Zimtsäure und Essigsäureanhydrid [4]). Schmelzp. 135°.

Benzoezimtsäureanhydrid $C_6H_5CO \cdot O_2CCHCHC_6H_5$. Öl; spez. Gew. 1,184 bei 23°. Wird dargestellt aus Benzoylchlorid und zimtsaurem Natrium [3]).

Zimtsäureamid $C_6H_5CHCHCONH_2$ [4]). Aus dem Chlorid und Ammoniak [5]). Blätter aus H_2O; Schmelzp. 147°; 144°. Löslich in Alkohol. Von hypnotischer Wirkung.

Allylamid $C_6H_5CHCHCONHC_3H_5$. Aus Zimtsäure und Allylsenföl durch 12stündiges Erhitzen auf 120—125° [6]). Schmelzp. 90—91°. Siedep. 223—224° bei 14 mm.

Nitril $C_6H_5CHCHCN$. Aus dem Amid durch PCl_5 [5]); aus der Säure und Bleirhodanid [7]). Schmelzp. 11°, 20,5°; Siedep. 254—255°; 134—135° bei 13 mm [8]). Toxische Wirkung [9]).

Zimthydroxamsäure $C_6H_5CHCHCONHOH$. Aus Zimtsäure und Hydroxylamin [10]) oder aus Zimtsäureester durch NH_4OCl und CH_3ONa [11]). Tafeln aus Chloroform. Schmelzp. 111,5°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O.

Cinnamoylglycin $C_6H_5CHCHCO \cdot HNCH_2COOH$. Das Nitril wird dargestellt aus Aminoacetonitril, Zimtsäurechlorid und NaOH, daraus durch alkoholische HCl der Äthylester, welcher durch warmes Alkali verseift wird [12]); aus Zimtsäurechlorid und Glycin in alkalischer Lösung [13]); bildet sich ferner aus Phenylvaleriansäure oder Phenylpropionsäure durch den tierischen Organismus [14]); findet sich nach subcutaner Injektion von zimtsaurem Ammonium im Hunde- oder Katzenharn [15]). Isolierung aus dem Harn [16]). Blättchen oder Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 193°; 197° (korr.) [17]). Löslich in Alkohol oder Essigäther, weniger in Äther, Benzol, Chloroform. Reagiert sauer und bildet Salze. Das Natriumsalz (subcutan injiziert) wird durch den Tierorganismus nicht verändert [15]).

Substitutionsprodukte der Zimtsäure: o-Fluorzimtsäure $C_6H_4FlCH : CHCOOH$ [18]). In Alkohol lösliche Nadeln.

Chlorzimtsäuren $C_6H_4ClCH : CHCOOH$.

o-Chlorzimtsäure. Aus o-Diazozimtsäurenitrat durch rauchende Chlorwasserstoffsäure [19]). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 200°; 205°. Löslich in Alkohol und Äther. Umlagerung in allo-o-Chlorzimtsäure durch ultraviolettes Licht [20]).

m-Chlorzimtsäure. Aus m-Aminozimtsäure [19]). Tafeln aus H_2O. Schmelzp. 176°. Löslich in Alkohol und Äther.

p-Chlorzimtsäure. Aus p-Diazozimtsäurenitrat durch rauchende Chlorwasserstoffsäure. Schmelzp. 240—242°. Löslich in Alkohol.

α-Chlorzimtsäure (Phenyl-α-Chloracrylsäure) $C_6H_5CH : CClCOOH$. Aus Phenylchlormilchsäure [21]); durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds durch Chromsäure [22]);

[1]) Michael u. Smith, Amer. Chem. Journ. **39**, 16 [1908].
[2]) Claisen u. Antweiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2124 [1880]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3372 [1888].
[3]) Gerhardt, Annalen d. Chemie **87**, 76 [1853].
[4]) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 186 [1901].
[5]) Rossum, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 362.
[6]) Kay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2850 [1893].
[7]) Krüß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1768 [1884].
[8]) Conduché, Annales de chim. et de Phys. [8] **13**, 5—90 [1908].
[9]) Fiquet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 942 [1900].
[10]) Rostoski, Annalen d. Chemie **178**, 214 [1875].
[11]) Thiele u. Pickard, Annalen d. Chemie **309**, 194 [1899].
[12]) Klages, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 188 [1902].
[13]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **5**, 303 [1908].
[14]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **5**, 173 [1908]; **6**, 203, 221 [1909].
[15]) Dakin, Journ of biol. Chemistry **5**, 413 [1909].
[16]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 203 [1909].
[17]) E. Fischer u. Blank, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **354**, 1 [1907].
[18]) Grieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 961 [1885].
[19]) Gabriel u. Herzberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2037 [1883].
[20]) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 657 [1911].
[21]) Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 851 [1883].
[22]) Naar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 249 [1891].

aus Benzaldehyd, chloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid[1]); aus Zimtsäuredichlorid durch Alkali[2]). Nadeln. Schmelzp. 138—139°. Löslich in Alkohol und Äther. Derivate[3]).

β-Chlorzimtsäure (Phenyl-β-Chloracrylsäure) $C_6H_5CCl : CHCOOH$. Aus Phenylpropiolsäure $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOH$ in Eisessig durch HCl-Gas[4]). Blättchen aus H_2O. Schmelzp. 132,5° (114°)[5]). Löslich in Alkohol und Äther.

Dichlorzimtsäure $C_6H_5CCl : CClCOOH$. Durch Einleiten von Chlor in gekühlte Chloroformlösung von Phenylpropiolsäure[6]). Blättchen aus Ligroin vom Schmelzp. 120 bis 121°. Löslich in Alkohol und Äther.

Bromzimtsäuren $C_6H_4BrCH : CHCOOH$.

o-Bromzimtsäure. Entsteht beim Erwärmen von o-Diazozimtsäurenitrat mit Bromwasserstoffsäure[7]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 212—212,5°. Löslich in Alkohol und Äther und Eisessig.

m-Bromzimtsäure. Aus m-Diazozimtsäurenitrat; ferner aus m-Brombenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[8]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 178—179°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

p-Bromzimtsäure. Aus p-Diazozimtsäure durch HBr[9]). Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 251—253°.

α-Bromzimtsäure (Phenyl-α-bromacrylsäure) $C_6H_5CH : CBrCOOH$. Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 130—131°. Löslich in Alkohol, wenig in Äther[10]). Aus Zimmtsäuredibromid durch Alkali[11]); aus Phenyldibrompropionsäure durch alkoholisches Kali[12]). Spaltung der Säure durch Strychnin[13]).

β-Bromzimtsäure (Phenyl-β-bromacrylsäure) $C_6H_5CBr : CHCOOH$. Aus Allo-β-bromzimtsäure bei 164° [14]); aus Zimtsäuredibromid[15]). Würfel vom Schmelzp. 134—135°.

Dibromzimtsäuren $C_6H_5CBr : CBrCOOH$. Aus Phenylpropiolsäure und Brom in Chloroformlösung[16]). α-Säure, Tafeln vom Schmelzp. 139°. β-Säure, Prismen vom Schmelzpunkt 100°.

Jodzimtsäuren $C_6H_4JCH : CHCOOH$.

o-Jodzimtsäure. Aus o-Diazozimtsäurenitrat durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure[17]). Schmelzp. 212—214° (aus verdünntem Alkohol).

m-Jodzimtsäure. Aus m-Aminozimtsäure[17]). Schmelzp. 181—182°. Löslich in heißem Alkohol.

p-Jodzimtsäure. Aus p-Aminozimtsäure[17]). Zersetzungsp. 255°.

α-Jodzimtsäure $C_6H_5CJ : CHCOOH$ vom Schmelzp. 127—129°. Aus Phenylpropiolsäure und konz. JH bei 0°[18]). Blätter, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

β-Jodzimtsäure $C_6H_5CJ : CHCOOH$ vom Schmelzp. 160—162°. Aus dem Pyridinsalz der Zimtsäure[19]). Nadeln aus Benzol; löslich in Alkohol und Äther.

[1]) Plöchl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1945 [1882].
[2]) Sudborough u. James, Proc. Chem. Soc. London **21**, 86 [1905].
[3]) Sudborough u. James, Journ. Chem. Soc. London **89**, 105 [1906].
[4]) Michael u. Pendleton, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 65 [1889].
[5]) Haushofer, Jahresber. d. Chemie **1882**, 364.
[6]) Nissen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2665 [1892].
[7]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2295 [1882].
[8]) v. Miller u. Rohde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1890 [1890].
[9]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2301 [1882].
[10]) Baucke, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 130 [1896].
[11]) Michael u. Garner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 900 [1903]. — Sudborough u. Thompson, Proc. Chem. Soc. London **19**, 106 [1903]; Journ. Chem. Soc. London **83**, 666 [1903].
[12]) Glaser, Annalen d. Chemie **143**, 330 [1867]. — Stockmeyer, Diss. 1883, S. 52. — Kinnicutt, Amer. Chem. Journ. **4**, 26 [1882/83]; **5**, 385 [1883/84].
[13]) James u. Sudborough, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1538 [1909].
[14]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie **287**, 24 [1895].
[15]) Sudborough u. Thompson, Journ. Chem. Soc. London **83**, 1153 [1903].
[16]) Roser u. Haselhoff, Annalen d. Chemie **247**, 139 [1888]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2477 [1898].
[17]) Gabriel u. Herzberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2037 [1883].
[18]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3659 [1901].
[19]) Ortolera, Gazzetta chimica ital. **29**, I, 506 [1909].

Dijodzimtsäure $C_6H_5CJ : CJCOOH$. Aus Phenylpropiolsäure durch Eisenjodür und Jod in CS_2-Lösung[1]). Tafeln aus CS_2 vom Schmelzp. 171°. Löslich in Alkohol.

Nitrozimtsäuren $C_6H_4NO_2CH : CHCOOH$.

o-Nitrozimtsäure wird dargestellt aus Zimtsäure durch Salpetersäure[2]); ferner aus dem Äthylester durch Nitrierung[3]) oder aus Nitrobenzylidenaceton durch unterchlorigsaures Alkali[4]); bildet sich aus o-Nitrobenzaldehyd durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[5]); aus dem Nitrozimtsäureäthylester durch Verseifung[6]). Trennung der o- von der p-Verbindung durch Chlorwasserstoffgas[7]). Geht per os eingenommen in den Hundeharn nicht als Indoxyl[8]). Schmelzp. 237°, 240° (Baeyer). Teilweise sublimierbar; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in H_2O. Chromsäuregemisch oxydiert zu o-Nitrobenzoesäure. Die konz. H_2SO_4-Lösung der Säure färbt sich beim Stehen blau (charakteristisch). Durch Elektrolyse entsteht in schwefelsaurer Lösung 6-Amino-3-oxy-zimtsäure. Verbindet sich schwer mit Brom; das Dibromid steht in Beziehung zum Indigo. — Salze (Beilstein und Kuhlberg).

m-Nitrozimtsäure. Aus m-Nitrobenzaldehyd durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[9]) oder aus m-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak[10]). Nadeln vom Schmelzp. 196—197°. Oxydation ergibt m-Nitrobenzoesäure.

p-Nitrozimtsäure. Darstellung s. o-Säure; ferner aus p-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure[10]) oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 180°[11]). Prismen aus Alkohol; Schmelzpunkt 285—286°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und H_2O, unlöslich in Ligroin. Oxydation liefert p-Nitrobenzoesäure. Elektrolytische Reduktion[12]).

Aminozimtsäuren $C_6H_4NH_2CH : CHCOOH$.

o-Aminozimtsäure. Aus o-Nitrozimtsäure und Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung[13]); aus dem Äthylester durch alkoholisches Kali[14]). o-Aminozimtsäure ruft im Hundeorganismus keine Vermehrung des Indoxyls hervor[15]). Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 159° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O. Die Lösungen fluoreszieren blaugrün. Liefert zwei isomere Nitrozimtsäuren durch $KNO_3 + H_2SO_4$.

m-Aminozimtsäure. Aus m-Nitrozimtsäure durch $FeSO_4$ in ammoniakalischer Lösung[16]). Nadeln vom Schmelzp. 180—181°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O.

p-Aminozimtsäure. Aus p-Nitrozimtsäure durch $FeSO_4$ in ammoniakalischer Lösung[9]) oder aus dem Nitroäthylester durch Reduktion[17]). Nadeln vom Schmelzp. 175 bis 176° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol, Äther und heißem H_2O.

α-Aminozimtsäure $C_6H_5CH : CNH_2COOH$. Derivate: α-Acetaminozimtsäure $C_6H_5CHCNH(COCH_3)COOH + 2\,H_2O$[18]) und α-Benzoylaminozimtsäure $C_6H_5CHCNH(COC_6H_5)COOH$[19]).

[1]) Liebermann u. Sachse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4113 [1891]. Peratoner, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 77 [1892].

[2]) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie **163**, 126 [1872].

[3]) Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 125.

[4]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 21162. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 29.

[5]) Gabriel u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 830 [1881].

[6]) Müller, Annalen d. Chemie **212**, 128 [1882]. — Drewsen, Annalen d. Chemie **212**, 151 [1882]. — Fischer u. Kuzel, Annalen d. Chemie **221**, 265 [1883].

[7]) Morgan, Jahresber. d. Chemie **1877**, 788.

[8]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 79 [1883].

[9]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1782 [1878]. — Tiemann u. Oppermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2060 [1880]. — Posner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **82**, 425 [1910].

[10]) Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2610 [1898].

[11]) Alway u. Bonner, Amer. Chem. Journ. **32**, 392 [1904]. — Posner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **82**, 425 [1910].

[12]) Marie, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1248 [1905].

[13]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2294 [1882]. — Fischer u. Kuzel, Annalen d. Chemie **221**, 266 [1883]. — Friedländer u. Lazarus, Annalen d. Chemie **229**, 241 [1885]. — Posner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **82**, 425 [1910].

[14]) Friedländer u. Weinberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1422 [1882].

[15]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 79 [1883].

[16]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2038 [1883].

[17]) Miller u. Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3234 [1885].

[18]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie **284**, 47 [1895].

[19]) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie **275**, 8 [1893]. — Plöchl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2815 [1883].

β-Aminozimtsäure $C_6H_5CNH_2 : CHCOOH$. Existiert als Diäthylaminozimtsäureäthylester[1]); Öl; Siedep. 183° bei 14 mm.

o-Hydrazinzimtsäure $C_6H_4NH_2NHCH : CHCOOH$. Aus sulfohydrazinzimtsaurem Natrium[2]). Schmelzp. 171°. Löslich in heißer Essigsäure.

Thiolzimtsäure $C_6H_5CH : CHCOSH$. Aus Cinnamylchloird und Bleimercaptid $Pb(SC_2H_5)_2$ entsteht der Äthylester (Siedep. über 250° unter teilweiser Zersetzung), aus diesem wird das Kaliumsalz der Säure durch Kochen mit alkoholischem KHS gebildet[3]). $C_6H_5CH : CHCOSK$, Warzen.

Sulfozimtsäuren $C_6H_4SO_3HCH : CHCOOH$.

Durch Einwirkung von SO_3 oder rauchender H_2SO_4 auf Zimtsäure entstehen m- und p-Säure[4]).

m-Sulfozimtsäure ($+ 3\,H_2O$?). Aus m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat[5]). Zersetzungspunkt 80°(?).

p-Sulfozimtsäure ($+ 5\,H_2O$). Aus gepulverter Zimtsäure durch rauchende Schwefelsäure[6]). Prismen. Kalischmelze führt in p-Oxybenzoesäure über.

Maleïnoide Formen der Zimtsäure:[7])

I. Isozimtsäure.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Vom Schmelzp. 42° (Erlenmeyer).

Darstellung: Aus β-Bromzimtsäure durch Zinkstaub und Alkohol[8]); durch Reduktion von α- oder β-Allobromzimtsäure, sowie durch Umlagerung der Allozimtsäure[9]). Schmelzp. 36–37° (Michael); 37—38° bzw. 42° (Erlenmeyer). Löslich in Eisessig. Die Säure geht leicht in die bei 58° schmelzende Isozimtsäure und bei längerem Stehen in die Allozimtsäure über; durch Erhitzen bildet sie sich aus diesen[10]). Kaliumpermanganat oxydiert zu Benzaldehyd. Die Salze gehen nicht in die der Allozimtsäure über; über die Bariumsalze erfolgt die Trennung der nebeneinander entstehenden Säuren (Michael). — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Ca$, löslich in Aceton und H_2O. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Sr + 2\,H_2O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Ba + 2\,H_2O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Cd$, Prismen; Schmelzp. 125—135°. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Mn + 3\,H_2O$. — Anilinsalz, Schmelzp. 70—71°.

II. Isozimtsäure.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Vom Schmelzp. 58° (Liebermann).

Vorkommen: In den Blättern der Cocapflanze und im Storax[11]).

[1]) Ruhemann u. Cumington, Journ. Chem. Soc. London **75**, 956 [1899].

[2]) E. Fischer, Tafel u. Kuzel, Annalen d. Chemie **221**, 276 [1883]; **227**, 309 [1885].

[3]) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 359.

[4]) Marchand, Journ. f. prakt. Chemie **16**, 60 [1839]. — Herzog, Journ. f. prakt. Chemie **29**, 51 [1843]. — Rudnew, Annalen d. Chemie **173**, 8 [1874].

[5]) Kafka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 796 [1891].

[6]) Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 622 [1903].

[7]) Biilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1443 [1909]. — Paal u. Hartmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3930 [1909]. — Liebermann u. Trucksäß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4659 [1909]. — Biilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 568 [1910]. — Fock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4527 [1909]. — Stobbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 504 [1910].

[8]) Erlenmeyer sen., Annalen d. Chemie **287**, 1 [1895]. — Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3361 [1904].

[9]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3648 [1901]; **36**, 900 [1903]. — Erlenmeyer jun., Barkow u. Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 653 [1907]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4659 [1909]. — Liebermann u. Trucksäß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 411 [1910].

[10]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1027 [1909].

[11]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 141 [1890]; **36**, 176 [1903].

Bildung: Aus dem bei 151° schmelzenden Brucinsalz der Allozimtsäure in abs. alkoholischer Lösung[1]); aus Allozimtsäure mittels $ZnBr_2$ in Alkohol[2]); als Zwischenprodukt bei der Reduktion der Phenylpropiolsäure (Paal); aus Zimtsäure durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht[3]).

Darstellung: Aus Storax; wird von der Zimtsäure durch Ligroin und Darstellung des Calciumsalzes (das Salz der Zimtsäure ist in H_2O schwer löslich) getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 58—59°. Siedep. 265°. Elektrisches Leitungsvermögen[4]). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin. Geht beim Stehen teilweise in Allozimtsäure über; bei Erhitzen entsteht die bei 42° schmelzende Isosäure, in der Siedehitze Zimtsäure und Styrol, bei 260° mit H_2O und Jod ebenfalls Zimtsäure. Durch HCl entsteht Phenyl-β-chlorpropionsäure, durch Brom Phenyl-α-β-dibrompropionsäure. Natriumamalgam reduziert zu Hydrozimtsäure, $KMnO_4$ oxydiert zu Benzaldehyd. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Ca + 3\,H_2O$, löslich in H_2O. $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Ba + 2\,H_2O$. — $C_6H_5CHCHCO_2Ag$. — Anilinsalz $(C_6H_5CHCHCO_2H)_2NH_2C_6H_5$, Nadeln vom Schmelzp. 83°. — Methylester $C_6H_5CHCHCO_2CH_3$. Öl[5]).

III. Allozimtsäure.

$$C_6H_5CH : CHCOOH = \begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$ [6]) (Liebermann).

Vorkommen: In den Blättern der Cocapflanze[7]).

Darstellung: Bildet sich beim Kochen von Phenylpropiolsäurehydrobromid mit Zinkfeile und Alkohol[8]); als Zwischenprodukt bei der Reduktion der Phenylpropiolsäure (Paal); beim Erhitzen von Benzalmalonsäure $C_6H_5CH : C\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ auf 195°[9]); aus Isozimtsäure durch Umlagerung (Erlenmeyer); aus α- und β-Bromallozimtsäure durch Reduktion[10]). — Dargestellt und gereinigt wird die Säure über das Anilinsalz, welches aus den in H_2O löslichen Säuren der Nebenalkaloide des Cocains und Anilin erhalten wird[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln oder Prismen aus Ligroin vom Schmelzp. 68°. Siedep. im abs. Vakuum 95°. Molekulare Verbrennungswärme 1047,6 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[12]). In Ligroin schwerer löslich als Isozimtsäure; in Aceton löslich. Geht beim Erhitzen in die bei 42° schmelzende Isosäure über. Durch Einwirkung konz. H_2SO_4 entsteht Zimtsäure neben einem Harze. $KMnO_4$ wirkt unter Benzoesäure- und Oxalsäurebildung auf die Säure ein, auf den Methylester unter Bildung von Phenylglycerinsäure (Schmelzp. 121°). Beim Stehen mit Phenol (Gegenwart von konz. H_2SO_4 und Eisessig) entstehen Oxydiphenylpropionsäure $C_{15}H_{14}O_3$ und Phenylhydrocumarin $C_{15}H_{12}O_2$. Wird zum Unterschied von Hydrozimtsäure durch Anilin gefällt.

Salze: $(C_6H_5CH : CHCO_2)_2Ca + 2\,H_2O$, Nadeln, Schmelzp. 90°. Löslich in H_2O. $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Sr + 3\,H_2O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Ba + 3\,H_2O$. — $C_6H_5\text{-}CH(OH)CH\cdot Hg\cdot CO\cdot O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Cd + 2\,H_2O$. — $(C_6H_5CHCHCO_2)_2Mn + 2\,H_2O$. — $C_6H_5CHCHCOOAg$. — Saures allozimtsaures Anilin $(C_6H_5CHCHCO_2H)_2NH_2C_6H_5$, Nadeln, Schmelzp. 83°. Unlöslich in Ligroin. — Saures allozimtsaures Toluidin $(C_6H_5CHCHCO_2H)_2$

[1]) Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2562, 3496 [1905]; **40**, 653 [1907].
[2]) Erlenmeyer jun., Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 837 [1905].
[3]) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4865 [1909].
[4]) Ostwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 516 [1890].
[5]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 513 [1890]; **23**, 2515 [1890].
[6]) Riiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2411 [1908]. — Bruni u. Gorni, Atti della Accademia dei Lincei [5] **8**, I, 463 [1899].
[7]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2511 [1890].
[8]) Liebermann u. Scholz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 950 [1892].
[9]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1572 [1893].
[10]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3651 [1901]. — Erlenmeyer, Barkow u. Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 653 [1897].
[11]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1102 [1891]; **23**, 2510 [1890].
[12]) Ostwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1106 [1891].

$NH_2C_6H_4CH_3$, Nadeln, Schmelzp. 79–80°. — Additionsprodukte mit Phenylhydrazin und Tropin[1]).

Allozimtsäuremethylester $C_6H_5CHCHCOOCH_3$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl durch einstündiges Erhitzen im Rohr auf 100°[2]); farbloses, lichtbrechendes Öl vom Siedep. 49° bei 0,1 mm.

Allozimtsäuredichlorid $C_9H_8O_2Cl_2$. Aus Allozimtsäure und Chlor in CS_2-Lösung[3]). Zähes Öl.

Allozimtsäuredibromid $C_9H_8O_2Br_2$. Aus Allozimtsäure und Brom in CS_2-Lösung unter Lichtabschluß[3]). Krystalle aus Ligroin vom Schmelzp. 52—53°.

Anhydrid $(C_6H_5CH : CHCO)_2O$. Aus Allozimtsäure und Essigsäureanhydrid durch Kochen[3]). Öl, welches durch Erhitzen in Zimtsäureanhydrid übergeht.

o-Chlorallozimtsäure $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot COOH$ aus o-Chlorzimtsäure durch ultraviolette Strahlen[4]). Schmelzp. 127° (aus H_2O).

α-Chlorallozimtsäure $C_6H_5CH : CClCOOH$. Schmelzp. 111°[5]).

β-Chlorallozimtsäure $C_6H_5CCl : CHCOOH$. Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 142°[5]).

α-Bromallozimtsäure $C_6H_5CH : CBrCOOH$. Krystalle aus H_2O vom Schmelzpunkt 120°[6]).

β-Bromallozimtsäure (Phenylpropiolsäurehydrobromid) $(C_6H_5CBr : CHCOOH$. Blättchen aus H_2O. Schmelzp. 159—160°[7]).

β-Jodallozimtsäure $C_6H_5CJ : CHCOOH$. Schmelzp. 186—188°[8]).

[1]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1106 [1891].
[2]) Riiber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2411 [1908].
[3]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2040 [1894]; **24**, 1107 [1891].
[4]) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 657 [1911].
[5]) Michael u. Pendleton, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 68 [1889]. — Sudborough u. James, Proc. Chem. Soc. London **21**, 86 [1905].
[6]) Michael u. Garner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 900 [1903]. — Baucke, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 130 [1896]. — James u. Sudborough, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1538 [1909].
[7]) Michael u. Browne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 552 [1887]. — Lanser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2477 [1899].
[8]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3659 [1901].

C. Gesättigte, zweiwertige, einbasische Säuren (Oxysäuren).

Von

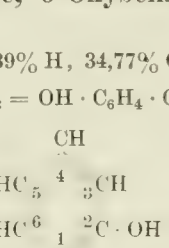
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Salicylsäure, o-Oxybenzoesäure.

Mol.-Gewicht 138,06.

Zusammensetzung: 60,84% C, 4,39% H, 34,77% C.

$$C_7H_6O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$



Vorkommen: Die Salicylsäure ist im Pflanzenreich äußerst verbreitet. Meist kommt sie in Derivaten wie Glykosiden oder Estern vor. Am häufigsten tritt sie in Form ihres Methylesters auf (s. dort). Sie kommt aber auch frei vor. In den Juccablättern und Blättern und Stengeln verschiedener Liliaceen[1]), im Kraut von Spiraea Ulmaria[2]), in der Ipecacuanhawurzel[2]) und der Wurzel von Reseda odorata[2]), in dem Preßsaft von Vogelkirschen der Bretagne[3]), in Beeren und Trauben[4]). Als Glucosid findet sie sich in Violaceen, das durch Enzym in Methylester verwandelt wird[5]). Im Gummiharz der persischen Umbelliferen[6]), im Milchsaft von Dorema ammoniacum Don[6]). In den Blüten des roten Klee[7]).

Bildung: Bei der Oxydation von Salicylalkohol und Salicylaldehyd[8]). Bei Einleiten von salpetriger Säure in wässerige Lösung von o-Aminobenzoesäure[9]). Beim Schmelzen von Salicin[10]) und von Cumarin[11]), von Indigo[12]). Bei Destillation von benzoesaurem Cu oder auch Erhitzen mit Wasser auf 180°[13]). Beim Einleiten von Kohlensäure in ein warmes Gemisch von Phenol und Natrium[14]). Bei Überleiten von Kohlensäure über Natriumphenolat

---

[1]) Griffiths, Chem. News **40**, 59 [1889].

[2]) Mandelin, Sitzungsber. d. Naturforscher-Gesellschaft Dorpat **1882**, 400, 904; Diss. Dorpat [1881]. — Löwig u. Weidmann, Poggendorffs Annalen d. Physik u. Chemie **46**, 83 [1837].

[3]) Jablin u. Gounet, Annales de Chim. analyt. appl. **8**, 371 [1903].

[4]) Grimaldi, Staz. sperim. agr. ital. **38**, 618 [1903].

[5]) Desmoulière, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **19**, 121 [1904].

[6]) Tschirch, Die Harze. S. 342.

[7]) Balding Power u. Henry Salway, Journ. Chem. Soc. **97**, 231 [1910].

[8]) Piria, Annalen d. Chemie **30**, 165 [1839].

[9]) Gerland, Annalen d. Chemie **86**, 147 [1853].

[10]) Gerhardt, Annalen d. Chemie **45**, 21 [1843].

[11]) Delalande, Annalen d. Chemie **45**, 336 [1843].

[12]) Cahours, Annalen d. Chemie **52**, 343 [1844].

[13]) Ettling, Annalen d. Chemie **53**, 83 [1845].

[14]) Kolbe u. Lautemann, Annalen d. Chemie **115**, 201 [1860].

bei 180° [1]), beim Destillieren von Diphenylcarbonat mit trocknem Natriumalkoholat oder geschmolzenem Natronhydrat [2]). Aus Gemisch von Soda und Natriumphenolat durch Überleiten von Kohlenoxyd bei 200° [3]). Aus o-Kresolschwefelsäure mit alkoholischer Permanganatlösung [4]). Durch Eintragen von Pottasche in eine 220° heiße Lösung von o-Kresol in sehr konz. Kalilauge bei Gegenwart von Cu [5]). Aus Brombenzoesäure durch Erhitzen mit wasserigem Alkali auf 170° [6]). Aus o-Chlorbenzoesäure und Piperidin und Cu-Pulver [7]). Aus Benzoesäure im Sonnenlicht [8]).

Darstellung: 1. Phenol wird in der äquivalenten Menge Natronhydratlösung zur Trockne verdampft und im Autoklaven mit Kohlensäure behandelt, anfangs unter Kühlung, später bei 120—130° [9]). Bei diesem Prozeß entsteht intermediär phenylkohlensaures Natrium: $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5O \cdot CO_2Na$, das sich während des Erhitzens in das isomere Natriumsalicylat umlagert: $C_6H_5O \cdot CO_2Na = OH \cdot C_6H_4 \cdot COONa$.

2. Gaultheriaöl wird mit starker Kalilauge unter Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt, wobei der im Öl enthaltene Ester der Salicylsäure sich umsetzt in Methylalkohol und salicylsaures Kalium. Aus der filtrierten Lösung wird mittels Salzsäure die Salicylsäure abgeschieden und durch Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt.

3. Ein Gemisch von Phenol und überschüssigem Kaliumcarbonat wird mit Kohlensäure im geschlossenen Gefäß auf 130—160° erhitzt [10]).

Reinigung und Prüfung: Die Zinnsalze dienen zur Reinigung der Säuren [11]). Die Säure soll sich in Natriumcarbonat klar lösen, ohne Trübung. Reaktion mit Furfurol und konz. H_2SO_4 [12]).

Nachweis: Die violette Eisenchloridreaktion ist in fast allen Fällen anwendbar. Man schüttelt die angesäuerten Substanzen (Nahrungs- und Genußmittel) mit Chloroform oder besser Petroläther, verdunstet das Lösungsmittel und prüft den Rückstand mit $FeCl_3$ [13]). Neben Gerbstoffen [14]). Mit Toluol als Lösungsmittel [15]), mit Kaliumäthylsulfat [16]). Nachweis durch Umwandlung in Pikrinsäure mit HNO_3 [17]), durch p-Diazonitrobenzol in saurer Lösung [18]), durch colorimetrische Bestimmung mit Eisenalaun [19]). Nachweis in Tomaten [20]), in Milch [21]), in Cerealien [22]), in Nahrungsmitteln [23]), in Wein [24]). Lösung von Zink und Salpeter-

---

[1]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **10**, 93 [1874]; D. R. P. 426. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 229.

[2]) Hentschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 41 [1883]; D. R. P. 24 151, 27 609, 28 985, 30 172. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 227, 230.

[3]) M. Schröder, Annalen d. Chemie **221**, 42 [1883].

[4]) Heymann u. Koenigs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 706 [1886].

[5]) Rudolph, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 384 [1906].

[6]) Heidenreich u. V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2189 [1892].

[7]) Ullmann u. Kipper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2120 [1905].

[8]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 271 [1910].

[9]) Schmitt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 410 [1885]; D. R. P. 29 939, 38 742; — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 233—234.

[10]) Marasse, D. R. P. 73 279, 78 708. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 821; **4**, 152; Afga, D. R. P. 76 441. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 152.

[11]) P. W. Hofmann, D. R. P. 65 131, 67 823. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 826, 827.

[12]) Carletti, Chem. Centralbl. **1907**, II, 438.

[13]) Weigert, Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 45 [1880]. — Portele, Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 462 [1881].

[14]) Henri Taffe, Annales de Chim. analyt. appl. **7**, 18 [1902]. — Harry u. Mummery, The Analyst **30**, 124 [1905]. — Guarnieri, Staz. sperim. agr. ital. **38**, 906 [1906].

[15]) Vitali, Bolletino chim. farmac. **45**, 701 [1906].

[16]) Castellana, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 106 [1906].

[17]) Spica, Gazzetta chimica ital. **33**, II, 482 [1902].

[18]) Riegler, Pharmaz. Centralhalle **41**, 463 [1900].

[19]) Harvey, The Analyst **28**, Jan. 1903.

[20]) Dubois, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1616 [1906]. — Saporetti, Bolletino chim. farmac. **47**, 751 [1908]. — Robin, Annales de Chim. analyt. appl. **14**, 53 [1908].

[21]) Bochichio, Giornale della R. Soc. ital. d'Igiene **24**, 291.

[22]) Vinci, Arch. de Farmacol. sperim. **5**, 179 [1906]. — Ducceschi, Jahresber. d. Tierchemie **34**, 692 [1904].

[23]) v. Genersich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 209 [1908].

[24]) v. d. Heide u. Jakob, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 137 [1909].

säure gibt noch mit einer Salicylsäurelösung 1 : 60 000 bei 30—40° ein beständiges Blauviolett, das heiß in Weißrot übergeht[1]). Quantitative Bestimmung freier Säuren im Wismutsalicylat[2]). Im Harn fällt $FeCl_3$ zunächst die Phosphorsäure aus; weiterer Zusatz färbt violett[3]).

Bestimmung: Als Tribromphenol, das mit Wasserdampf destilliert wird[4]). Auf jodometrischem Wege[5]). Im Harn[6]) neben Benzoesäure und Hippursäure[7]), colorimetrisch[8]), auf optischem Wege[9]). Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden mit wenig starker Salzsäure sauer gemacht und 3 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird mehrmals mit Wasser gewaschen, mit n-Natronlauge alkalisch gemacht und 3 mal mit je 25 ccm Wasser geschüttelt. Die vereinigten wässerigen Auszüge werden mit Phosphorsäure angesäuert auf 100 ccm aufgefüllt und destilliert. In einem aliquoten Teil des Destillates wird Salicylsäure colorimetrisch bestimmt[10]). Harn[11]) wird 6 Stunden mit konz. Salzsäure gekocht, die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung zur Trockne verdampft und im Soxhlet mit Äther extrahiert. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und Äther extrahiert. Dieser Rückstand wird in Alkohol gelöst, mit konz. Baryt gefällt. Der Niederschlag wird mit barythaltigem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und aus verdünnter salzsaurer Lösung mit Äther extrahiert. Es hinterbleibt aus dem Äther reine Salicylsäure. Als Tribromphenolbrom[12]).

Trennung von der Benzoesäure: Durch überschüssiges Bromwasser wird unlösliche Dibromsalicylsäure abgeschieden[13]).

Trennung und Bestimmung neben Gaultheriaöl[14]): Dibromsalicylatmethode[15]).

Verwendung: Als Konservierungsmittel und zu medizinischen Zwecken.

Physiologische Eigenschaften: Die Salicylsäure hemmt das Wachstum höherer und niederer Pflanzen[16]). Untersuchung an Bierwürze[17]). Gärung des Mostes durch Zusatz von 3‰ verlangsamt, zugesetzte Hefe schon durch 1‰ in ihrer Gärwirkung gehindert[18]). Schimmelpilzbildung wird nicht verhindert[19]). Wachstum von Staphylokokken wird bis zum sechsten Tag durch 2,5‰ gehemmt[20]). Mischung von Natriumsalicylat mit Zucker oder Kochsalz erhöht die entwicklungshemmende Wirkung[21]). Gärkraft von Preßhefesaft durch 1‰ Zusatz geschädigt, durch 2—2,5‰ vernichtet[22]). Hemmung der Hefegärung durch Aussaat von 0,10—0,15‰ Salicylsäure, von 0,10—0,25‰[23]). 1% salicylsaures Magnesium hemmt die sauerstoffbindende Kraft der Fermente[24]). Die Säure wirkt stark hemmend auf die

---

[1]) Curci, Arch. ital. de biol. **29**, 234 [1898].
[2]) Harrison, Pharmac. Journ. [4] **29**, 156 [1909].
[3]) Blas, Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 105 [1880].
[4]) Elion, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **7**, 211 [1888].
[5]) Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2755 [1890]. — Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1403 [1908].
[6]) Lagrange, Malys Jahresber. d. Tierchemie **36**, 322 [1906].
[7]) Schulz, Mitteilungen d. landwirtschaftl. Inst. Breslau **3**, 515 [1904/06].
[8]) Zeigan, Centralbl. f. innere Med. **24**, 882 [1903].
[9]) Bonanni, Malys Jahresber. d. Tierchemie **29**, 128 [1899].
[10]) Cassal, Chem. News **101**, 289 [1910].
[11]) Bondzynski u. Humnicki, Anzeiger d. akadem. Wissensch. Krakau 1908, S. 841.
[12]) Autenrieth u. Beuttel, Annalen d. Chemie **248**, 112 [1910].
[13]) Schaap, Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 107 [1893].
[14]) Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1465 [1906]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1637.
[15]) Seidell, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1163 [1908].
[16]) Neubauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **10**, 40 [1875]. — Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie **10**, 107 [1875]. — Kolbe u. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie **10**, 89 [1875]; **11**, 29 [1875]; **12**, 133 [1876]. — Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 106 [1876]. — Heckel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 613 [1878].
[17]) E. v. Meyer u. Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie **12**, 178 [1876]. — Hempel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1657 [1875].
[18]) Robinet u. Pellet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 1322 [1882].
[19]) Kühne, Verhandlungen des naturhistorischen Vereins zu Heidelberg N. F., 1. Heft 3 [1878].
[20]) Christian, Hyg. Rundschau **18**, 1321 [1908].
[21]) Ficker, Archiv f. Hyg. **69**, 54 [1908].
[22]) Duchaček, Biochem. Zeitschr. **18**, 211 [1909].
[23]) v. d. Heide u. Jakob, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **19**, 137 [1909].
[24]) Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 340 [1892].

diastatischen Fermente des Speichels in der Leber[1]). Zusatz von 0,075—0,25% verzögert die Gerinnung der Milch um 50—60 Stunden[2]). 2,5‰ sofortige Blutgerinnung und Braunfärbung durch Hämatinbildung, 1,25% langsame Blutgerinnung und fast augenblickliche Braunfärbung, 0,5‰ Gerinnung erst nach längerer Zeit, Braunfärbung nach wenigen Minuten, 0,25% Gerinnung auch nach 24 Stunden kaum wahrnehmbar, geringe Braunfärbung nach 24 Stunden[3]). Natriumsalicylat wirkt in alkalischer Lösung, mit Kohlensäure gesättigt, energisch zersetzungswidrig; ohne Kohlensäure nicht[4]). In vitro gibt Salicylsäure keine Verbindung mit Eiweiß, daher im Blut nicht in solcher Bindung vorhanden[5]). Nach Verabreichung der Säure tritt bei Destillation des Blutes die $FeCl_3$-Reaktion erst nach Salzsäurezusatz auf[6]). Nach Fütterung mit Natriumsalicylat keine freie Salicylsäure im Blut, da im normalen Blut nicht genügend Kohlensäure vorhanden ist, um die Säure frei zu machen[6]). Durch die Tätigkeit der Zellelemente und Fermente wird die Säure in den Geweben frei[7]). Geschwindigkeit der Verdauung nicht merklich beeinflußt, gemessen an der gleichbleibenden Harnstoffausscheidung bei steigenden Dosen am Hund[8]). Bei künstlichen Verdauungsversuchen bleibt ein Zusatz bis zu 0,024% zur Mischung indifferent, bei 0,07—0,1% tritt deutliche Verzögerung der Peptonisierung ein[9]). Bei Mischung von Fibrin mit Pepsin und Salzsäure bewirkt 2,5—5 g Natriumsalicylat beträchtliche Hemmung, infolge Umsatzes durch Salzsäure[10]). Reine Pepsinlösungen mit überschüssiger Salicylsäure vertragen tagelang Temperatur von 40°, ohne ihr Verdauungsvermögen zu verlieren[11]). Die Autolyse von Muskeln und Leber wird durch Zusatz geringer Mengen Natriumsalicylat gefördert[12]), durch große Mengen gehemmt[13]). Beschleunigende Wirkung bei der Autolyse[14]). Bei mit großen Dosen vergifteten Hunden ist der Gehalt von Muskeln und Leber an löslichem Stickstoff nicht vermehrt[13]). Bismutum bisalicylicum hebt die Eiweißverdauung im künstlichen Magensaft auf, tritt unangegriffen in den Darm über[15]).

Per rectum eingeführte Säure ist nach 80 Minuten im Harn, aber nicht im Speichel nachzuweisen[16]). Kreißenden nach Beginn der Wehen verabreichte Salicylsäure war im Harn des zwei Stunden später geborenen Kindes enthalten; ebenso in der Milch der Mutter[17]). Von 4 g Natriumsalicylat ließen sich 0,0089% in der Milch einer Wöchnerin nachweisen[18]). Milchproduktion einer Ziege soll nach täglich 10 g Natriumsalz erhöht sein, dabei normale Zusammensetzung der Milch und nur Spuren von Säure nachweisbar[18]). Rectal oder subcutan an hungernde Hunde verfütterte Salicylsäure war im Wasser des ausgespülten Magens nachzuweisen[19]). Intravenös verabreichtes Natriumsalz verschwindet sehr rasch aus dem Blut[20]) und veranlaßt vermehrte Sekretion von Speichel, Harn und Galle, nicht von Pankreassaft; die Säure ist in genannten Sekreten nachweisbar[21]). Die Resorption per os ist nur individuell verschieden, indifferent dabei die Art des Lösungsmittels[22]). Resorption im Magen[23]), durch

[1]) Sternberg, Hygiea Nr. 7 [1875].
[2]) Soxhlet, Wiener landwirtschaftl. Ztg. **1875**, 303.
[3]) Christian, Hyg. Rundschau **18**, 1321 [1908].
[4]) Binz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 147 [1878].
[5]) Fleischer, Archiv f. klin. Med. **19**, 59 [1877].
[6]) Köhler, Centralbl. f. d. med. Wissensch. Nr. 32 [1876].
[7]) Bodzajewsky, Wratsch Nr. 2 [1889].
[8]) Bohr, Jahresber. d. Tierchemie **6**, 188 [1876].
[9]) Schütz, Prager med. Wochenschr. Nr. 20 [1885].
[10]) Klikowicz, Virchows Archiv **102**, 360 [1885].
[11]) Kühne, Verhandlungen des naturhistorischen Vereins zu Heidelberg N. F., 1. Heft 3 [1878].
[12]) Yoshimoto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 341 [1908/09].
[13]) Laqueur, Centralbl. f. Physiol. **22**, 717 [1908].
[14]) Laqueur, Centralbl. f. Physiol. **22**, 717 [1909]. — S. Yoshimoto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 341 [1909].
[15]) J. Glaß, Diss. Gießen 1910.
[16]) John, Edinbourgh medical Journ., Nov. 1876.
[17]) Beneke, Zeitschr. f. Geburtshilfe u. Frauenkrankheiten **1**, 477 [1876]. — Pauli, Diss. Berlin 1879; Med. Centralbl. **1880**, 112.
[18]) Stumph, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **30**, 201 [1882].
[19]) Bongers, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 415 [1895].
[20]) Korff-Petersen, Diss. Leipzig 1908.
[21]) Blanchier u. Rochefontaine, Gazette médicale **1879**, 29.
[22]) Mastbaum, Centralbl. f. klin. Medizin **11**, 165 [1890].
[23]) Otto, Archiv f. Verdauungskrankheiten **8**, 427 [1902].

die Speiseröhre[1]), vom Rectum aus[2]). Percutane Resorption der Ester[3]). Resorption des Natriumsalzes geschieht von der Haut nicht als Salz, sondern als Säure, die durch die in den oberen Zellschichten der Haut herrschende Kohlensäurespannung frei wird. Von salicylsaurem Lithium wird kein Lithium resorbiert[4]). Über die Resorptionsfähigkeit bei Verwendung verschiedener Pillenkonstituentien[5]). Per os verabreichte Säure ist nachweisbar im Spektrum bei verschiedenen Krankheiten, im Schweiß, Speichel, Harn, Tränen, in der Pleura und der Ascitesflüssigkeit[6]). Auf Grund colorimetrischer Bestimmung wird die per os wie subcutan gereichte Salicylsäure beim Hund in allen Organen und Flüssigkeiten gefunden, besonders wenig im Gehirn, Rückenmark und in der Cerebrospinalflüssigkeit[7]). Der größte Teil soll im Blut zu finden sein, am wenigsten enthalten die Röhrenknochen, Gelenke und Muskeln; bei Staphylokokkeninfektion Anhäufung in den Gelenken[8]). Die im Serum enthaltene unbekannte Bindungsform geht mit einer mäßigen Steigerung der opsonischen Funktion des Serums parallel[9]). Die nach Eingabe von Salicylsäure im Serum sich vorfindende Salicylsäure verhält sich anders als die dem Serum in vitro zugesetzte[9]). Sie läßt sich in den Gelenkexsudaten nachweisen[10]). Nach Salicylsäure ist erhebliche Abnahme bzw. gänzliches Schwinden von Zucker bei Diabetikern beobachtet[11]). Die per os gereichte Salicylsäure vermehrt die gepaarten Schwefelsäuren im Harn[12]), angeblich nur beim Hund, nicht beim Menschen und Kaninchen[13]).

Als Ausscheidungsprodukte sind gefunden worden: Salicylsäure, Salicyn, Salicylursäure und wahrscheinlich auch Oxalsäure[14])[15]), beim Hund eine Salicylglucuronsäure[16]), ferner beim Hund eine stickstofffreie Säure $C_{15}H_{14}O_8$ (Schmelzp. 178°), als Ursalicylsäure bezeichnet und eine stickstoffhaltige Säure (Schmelzp(169—170°), als Uramidosalicylsäure bezeichnet, ohne Amidogruppe[17]); Salicylursäure wie beim Menschen daneben nicht aufzufinden. Die Herbivoren vertragen Salicylsäure besser als Carnivoren, bei denen Vergiftungen, Lähmungen und Störung der Respirationstätigkeit auftreten[18]). Tod erfolgt durch Respirationslähmung. Im Pferdeblut ist die Säure nicht nachzuweisen, jedoch im Harn[18]). Kleine Dosen Natriumsalz verlangsamen die Respiration, großen Dosen folgt auf Verlangsamung deutliche Beschleunigung, die Kohlensäureausscheidung ist vermehrt[19]). Die Sauerstoffaufnahme ist nur bei fiebernden Tieren (Kaninchen) herabgesetzt[20]). Die Ausscheidung im Harn beginnt bereits nach 15 Minuten. 3 g werden in 35—40 Stunden ausgeschieden, bei Nierenkranken dauert die Ausscheidung beträchtlich längeran[21]). An Stalltiere verfütterte Säure erscheint im Harn trotz längerer Fütterung nur an den zwei ersten Tagen. Die Haltbarkeit der Milch wird durch diese Fütterung nicht beeinflußt[3]). Mit salicylsäurehaltigem Wasser gewalkte Butter schmeckt unangenehm süßlich[22]). Bei

---

[1]) Bonanni, Bolletino d. R. Acad. med. di Roma **26** [1899].

[2]) Fiedler, Diss. Halle 1905; Jahresber. d. Tierchemie **35**, 439 [1905].

[3]) Impens, Archiv f. d. ges. Physiol. **120**, 1 [1907].

[4]) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1904**, 121. — Schuhmacher, Diss. Gießen 1908. — J. Ehinger, Diss. Gießen 1909.

[5]) A. Griesbach, Diss. Bern 1910.

[6]) Lewy, Nordisk medic. Arkiv **10**, Nr. 18, Jahresber. d. Tierchemie **8**, 387 [1878]. — Falk u. Tedesco, Verein f. inn. Medizin u. Kinderheilkunde in Wien, 1. Juli 1909.

[7]) Vinci, Archivio di Farmacol. sperim. e Scienze affini **3**, 294; **5**, 1 [1892].

[8]) Bondi u. Jakoby, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 514 [1905/06].

[9]) Jakoby, Biochem. Zeitschr. **9**, 922, 927 [1908].

[10]) v. Noorden, Wiener klin. Wochenschr. **1909**, 1141.

[11]) W. Ebstein, Berl. klin. Wochenschr. **1876**, Nr. 24.

[12]) Baumann u. Herter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1747 [1876]. — Vogelius, Jahresber. d. Tierchemie **10**, 248 [1880].

[13]) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 244 [1877].

[14]) Bayasson, Journ. de Thérapie **12**, 721 [1877]. — Chopin, Bull. génér. de Thérapie, Févr. 1889.

[15]) Mosso, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 267 [1889].

[16]) Baldoni, Jahresber. d. Tierchemie **35**, 124 [1905].

[17]) Baldoni, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol., Festschrift für Schmiedeberg **1908**, Suppl.

[18]) Feser u. Sternberg, Archiv f. wissensch. Tierheilkunde, Heft 2, 3 u. 6 [1875].

[19]) Livon, Gazette médicale **1879**, 473; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **90**, 321 [1880].

[20]) Henrijean, Jahresber. d. Tierchemie **17**, 351 [1887].

[21]) Chelchowski, Jahresber. d. Tierchemie **24**, 297 [1894].

[22]) Portele, Landwirtschaftl. Versuchsstationen **27**, 143 [1881].

Menschen wurden stets im Harn pathologische Bestandteile gefunden, wie Zylinder, Zylindroide, konstant Kalkoxalat, Epithelien der Harnwege, häufig Eiweiß, rote und weiße Blutkörperchen, also Anzeichen leichter Nephritis[1]). Absolute Vermehrung der Oxalsäure soll nicht vorhanden sein[2]) und Eiweiß nur selten, bei großen Dosen und bei nicht widerstandsfähigen Nieren[3]). Alkalien beschleunigen die Ausscheidung[3]). Bei einem Gallenfistelhund war die Zusammensetzung der Galle nach Salicylsäure nicht normal, neben absoluter Vermehrung der Menge fand sich starke Verdünnung und geringerer Gehalt an festen Bestandteilen[4]). Nach Acetylsalicylsäure (2—4 g pro die) und salicylsaurem Natrium (2—4 g pro die) ist die Gallenmenge um 53—73% erhöht, wobei die Menge der festen Bestandteile um 19—43% sinkt. Diese cholagoge Wirkung ist konstant und hält 5 Tage an[5]). Vermehrte Stickstoffausscheidung wurde nach Salicylsäure und Natriumsalz nachgewiesen, Eiweißzerfall dafür verantwortlich gemacht[6]). Beim Hund trat sofort reichhaltige Steigerung des Eiweißzerfalls auf[7]). Beim Menschen rufen 0,25—5 g keine Stickstoffvermehrung hervor, jede größere Dosen, mit folgendem ausgleichenden Sinken[8]). Steigerung des Harnstoffs soll bis zu 42,7% eingetreten sein, während die Harnsäureausscheidung nach 1 g vermindert war[9]). Tagesgaben unter 2 g sollen stets die Harnsäure verringern und soll nach Aussetzen der Einnahme Retention eintreten[10]). Mit der Vermehrung des Eiweißzerfalls geht Hand in Hand eine Vermehrung der reduzierenden Teile des Harns, sowie des Schwefels und der Gesamtschwefelsäuren; in der Nachperiode folgt eine Verminderung[11]). Nach größeren Dosen Salicylsäure sowie deren Derivaten tritt Leukocytose auf, neben der Harnsäurevermehrung[12]). Diese fehlt nur nach Harnstoffsalicylat[13]). Die vermehrte Harnsäureausscheidung beruht auf einer Mehrproduktion, nicht auf einer Ausschwemmung, veranlaßt durch Salicylsäure[14]). Vermutlich wird das urikolytische Ferment gehemmt, nicht das nucleinspaltende Ferment zu erhöhter Tätigkeit gereizt[15]). Der Gesamtumsatz wird gesteigert, der Stickstoff, die Gesamtschwefelsäure, die Phosphorsäure und die Harnsäure (um 40—50%)[16]). Gleiche Höhe der täglichen Dosis hat Gewöhnung zur Folge, daher schwächere Leukocytose; plötzlich erhöhte Dosis Steigerung aller Faktoren[17]). Abnahme der Chloride im Harn soll auftreten[18]) und Steigerung des Ammoniaks, Verdauung von Fett und Eiweiß unbeeinflußt[19]). Bei purinfreier Nahrung ist ebenfalls die Harnsäureausscheidung vermehrt, jedoch weit geringer als bei purinhaltiger Diät[20]). Zusatz von Natriumsalicylat von 0,1—0,5% zu mit Harnsäure gesättigter Sodalösung verzögert oder verhindert die Bildung von Uratkügelchen, die entstehen, wenn Natriumsalze organischer Säuren und Kochsalz zu einer mit Harnsäure gesättigten Kochsalzlösung zugesetzt werden. Bereits vorhandene Uratkügelchen werden teils gelöst, teils in Nadeln und Sterne verwandelt. Diese Vorgänge werden auf die Entstehung von Uratablagerungen bei Gichtkuren übertragen[21]). Die Arbeitsleistung des Gastrocnemius der Katze wird durch Natriumsalicylat in hohem Maße gesteigert, als Antagonist gegenüber

[1]) Lüthge, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **74**, 163 [1902].
[2]) Klemperer, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **75**, 487 [1903].
[3]) Ehrmann, Münch. med. Wochenschr. **51**, 2595 [1904].
[4]) Lewaschew, Zeitschr. f. klin. Medizin **7**, 609; **8**, 48 [1884]; Deutsches Archiv f. klin. Medizin **35**, 93 [1884]; Virchows Archiv **101**, 430 [1885].
[5]) Winagradow, Medizinskoje Obosrenije **69**, Nr. 4, 6 [1908]; Jahresber. d. Tierchemie **38**, 458 [1908].
[6]) Wolfsohn, Diss. Königsberg 1876; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1877**, 30.
[7]) Carl Virchow, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 78 [1882].
[8]) Salomé, Wiener med. Jahrbücher **1885**, 463.
[9]) Noel-Paton, Journ. of Anat. and Physiol. **26**, 114, 267, 520, 662 [1887]; Jahresber. d. Tierchemie **17**, 197 [1887].
[10]) Fauvel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 932 [1907].
[11]) Kumagawa, Virchows Archiv **113**, 134, 394 [1888].
[12]) Heck, Diss. Bonn 1896.
[13]) Stadler, Diss. Erlangen 1899.
[14]) Bohland, Centralbl. f. inn. Medizin **17**, 70 [1895].
[15]) Rockwood, Journ. Amer. of Physiol. **25**, 34 [1909].
[16]) Schreiber u. Zaudy, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **62**, 242 [1899].
[17]) Ulrici, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 321 [1901]. — Moreigne, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **38**, 658 [1900].
[18]) Schreuder, Diss. Utrecht 1888; Jahresber. d. Tierchemie **20**, 146 [1888].
[19]) Francis W. Goodbody, Journ. of Physiol. **25**, 399 [1900].
[20]) Nicolaier u. Dohrn, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **93**, 331 [1908].
[21]) Mordhorst, Centralbl. f. inn. Medizin **19**, 408 [1898].

Curare dabei wirkend[1]). Bei Typhusrekonvaleszenten kann das Salz das Auftreten von Urorosein und Nephrorosein im Harn hervorrufen[2]). Die bei Affen durch Xanthindarreichung auftretende Temperatursteigerung wird durch Salicylsäure hintangehalten[3]). Für lokale Therapie ermöglicht die Elektrolyse das Eindringen der Salicylsäure in den Organismus[4]). Wirkung auf die Gehörorgane[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: In feinen Nadeln krystallisiert die Salicylsäure aus Wasser, bei Verdunsten alkoholischer Lösungen in monoklinen Säulen[6]). Schmelzpunkt 155—156°[7]). Spez. Gew. 1,443. Sublimiert unzersetzt und ist mit Wasserdampf flüchtig. Molekulare Verbrennungswärme 735,0 Cal.[8]), 727,1 Cal.[9]). Neutralisationswärme[10]). Elektrisches Leitungsvermögen[11]). Elektrische Dissoziation[12]). 100 T. Wasser lösen bei 15° 0,225, bei 100° 7,925 T. Salicylsäure. Löslichkeit[13]) und Dissoziation[14]) bei verschiedenen Temperaturen. Löslichkeitsbeeinflussung[15]). Bei 15° lösen 100 T. Äther 50,47 T., 100 T. abs. Alkohol 49,63 T., 100 T. 90proz. Alkohol 42,09 T. Salicylsäure[16]). 100 T. Benzol lösen bei 18,2° 0,579 g, 100 ccm Aceton bei 0,23° 31,3 g und 100 ccm Äther bei 17° 23,4 g. Leicht löslich in Chloroform, zum Unterschied von m- und p-Oxybenzoesäure. Löslichkeit der Säure und ihrer Salze in Wasser und Alkohol verschiedener Konzentrationen[17]). Esterificierungsgeschwindigkeit[18]). Absorption durch Blutkohle[19]). Läßt sich mit Kongorot titrieren[20]). Bei raschem Destillieren, beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 220—230° oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder verdünnter H_2SO_4 tritt Spaltung in Phenol und Kohlensäure ein[21]). Auf 200° erhitzt, entsteht Salol[22]). Wirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff[23]). Chromsäure oxydiert zu Kohlensäure und Ameisensäure[24]). Reduktion zu Salicylaldehyd[25]), durch Elektrolyse[26]). Chlor wirkt substituierend zu Chlorsalicylsäure. Jodwirkung in alkalischer Lösung[27]). Jod wirkt stürmisch auf Silbersalicylat unter Bildung von Mono- und Dijodsalicylsäure[28]). Phos-

[1]) Fürth u. Schwarz, Archiv f. d. ges. Physiol. **129**, 525 [1909].
[2]) Arnold, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 240 [1909].
[3]) Mandel, Amer. Journ. of Physiol. **20**, 439 [1908].
[4]) Bergonié u. Roques, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 338.
[5]) Haike, Archiv f. Ohrenheilkunde **63** [1909].
[6]) Morignac, Jahresber. d. Chemie **1885**, 484. — Negri, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 641 [1896].
[7]) Hübner, Annalen d. Chemie **162**, 74 [1872].
[8]) Berthelot u. Recoura, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 320 [1888].
[9]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 389 [1894].
[10]) Berthelot u. Werner, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 146 [1886]. — Massol, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 780 [1901].
[11]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 347 [1889]. — Schaller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 497 [1898]. — Clover u. Jons, Amer. Chem. Journ. **43**, 187 [1909]. – White u. Jones, Amer. Chem. Journ. **42**, 520 [1909]; **44**, 159 [1910].
[12]) Godlewski, Anzeiger d. Akad. Wissensch. d. Krakau 1904, S. 239.
[13]) Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 57 [1879]. — Kolbe-Lautermann, Annalen d. Chemie **115**, 194 [1860]. — Hoitsema, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 315 [1898]. — Ost, Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 232 [1878]. — Alexejew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 520 [1882].
[14]) Euler u. Ugglas, Arkiv of Kemi, Min. och Geol. **3**, Nr. 21, 1 [1909].
[15]) Hoffmann u. Langbeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **51**, 385 [1905].
[16]) Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 247 [1878].
[17]) Seidell, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1164 [1909].
[18]) Kailan, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 221 [1898]; Monatshefte f. Chemie **28**, 115 [1907].
[19]) Freundlich, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 385 [1907].
[20]) Walker u. Wood, Journ. Chem. Soc. London **73**, 622 [1898].
[21]) Graebe, Annalen d. Chemie **139**, 143 [1866].
[22]) Graebe u. Eichengrün, Annalen d. Chemie **269**, 323 [1892]; D. R. P. 62 276. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation 3, 834.
[23]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 888 [1898].
[24]) Kraut, Annalen d. Chemie **150**, 9 [1869].
[25]) Weil, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4147 [1908].
[26]) Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4148 [1908].
[27]) Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2321 [1889]. — Elberfelder Farbenfabrik, D. R. P. 52 828. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 508.
[28]) Birnbaum u. Reinherz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 458 [1882].

phorpentachlorid und Phosphortrichlorid geben phosphorhaltige Chloride[1]). Kochen mit Salpetersäure gibt Pikrinsäure. Wasserstoffsuperoxyd färbt eine Sodalösung intensiv rot[2]). $FeCl_3$ gibt intensive Violettfärbung, zum Unterschied von m- und p-Oxybenzoesäure. Die $FeCl_3$-Reaktion ist nach Art des Lösungsmittels in Intensität und Nuancierung differenziert[3]). Erwärmen mit Phosphorpentaoxyd gibt Salicylmetaphosphorsäure[4]). Kaliumpersulfat oxydiert zu einem Produkt, das beim Kochen mit Säure Hydrochinoncarbonsäure gibt[5]). Bei Reduktion mit Natrium entsteht Pimelinsäure[6]). Essigsäureanhydrid liefert Benzophenonoxyd, $POCl_3$ gibt Tetrasalicylid und Polysalicylid. Mit Formaldehyd und Salzsäure entsteht Methylendisalicylsäure (Schmelzp. 243—244°), geht beim Kaninchen unverändert in den Harn (Privatmitteilung). Beim Zusammenschmelzen mit Campher entsteht ein Additionsprodukt (Schmelzp. 60°), das mit Wasser sofort zerfällt[7]).

Derivate: Die einbasischen Salze sind meist in Wasser löslich, die zweibasischen $MeO \cdot C_6H_4 \cdot COOMe$ meist unlöslich. Das Mononatriumsalz $OH \cdot C_6H_4 \cdot COONa$ geht bei höherer Temperatur in das Dinatriumsalz über, es entweichen dabei Phenol und Kohlensäure. Umwandlung in p-Oxybenzoesäure findet nicht statt. 1 Mol. Salicylsäure mit 4 Mol. NaOH spaltet sich beim Erhitzen völlig in Phenol und Kohlensäure, mit 8 Mol. NaOH tritt keine Veränderung ein[8]). Die Kaliumsalze zerfallen bei 200° völlig in p-oxybenzoesaures Kali, Phenol und Kohlensäure[8]). Salicylsäure mit 3 oder mehr Mol. KOH auf 250° erhitzt, bleibt unverändert, mit 4 Mol. KOH tritt bei 300° partielle Zersetzung ein, mit 6 Mol. KOH tritt selbst bei 300° keine Änderung ein[8]). Das Rubidiumsalz geht bei 200° glatt in das p-oxybenzoesaure Salz über, neben Phenol und Kohlensäure[9]). Monolithium- und Monothalliumsalz gehen bei 300° in die entsprechenden Di-Salze über.

Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle spalten sich bei 400° zum Teil in Phenol und Kohlensäure, ohne Umwandlung in p-oxybenzoesaure Salze. Die zweibasischen Salze der alkalischen Erden werden durch Kohlensäure in einbasische übergeführt. Die Salze der alkalischen Erden sowie das Zinksalz besitzen starkes Fluorescenzvermögen[10]). $Na \cdot C_7H_5O_3 + H_2O$[11]), elektrische Leitfähigkeit besser als die Natriumsalze der m- und p-Oxybenzoesäure[12]). — $Na \cdot C_7H_5O_3 \cdot C_7H_6O_3$[13]). 1 l der gesättigten wässerigen Lösung enthält bei 20,1° 4,15 Grammoleküle[14]). — $NaO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$[15]). — $K \cdot C_7H_5O_3 + \frac{1}{2} H_2O$[16]). — $NH_4 \cdot C_7H_5O_3$[16]). Krystallisiert monoklin mit $\frac{1}{2} H_2O$[17]). Wasserfreies Salz fällt in der Hitze aus Salicylsäure und wässerigem NH_3[18]). Trockne Salicylsäure absorbiert 1 Mol. NH_3[19]). — $Mg \cdot C_7H_5O_3 + 4 H_2O$, Nadeln[20]). — $Ca \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 2 H_2O$, Oktaeder, in Wasser leicht löslich. — $Ca \cdot C_7H_5O_3 - H_2O$, sandiges, leicht lösliches, alkalisch reagierendes Krystall-

[1]) Anschütz u. Dunning-Moore, Annalen d. Chemie **228**, 308 [1885]. — Anschütz u. Emery, Annalen d. Chemie **239**, 304 [1887]. — Anschütz, Annalen d. Chemie **346**, 286 [1906].

[2]) Heyl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3035 [1898].

[3]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1567 [1898].

[4]) Schultze, D. R. P. 75 830, 85 565. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 154—155.

[5]) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), D. R. P. 81 297. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 127.

[6]) Einhorn u. Willstädter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2913 [1893]; **27**, 331 [1894].

[7]) Semmler, Die ätherischen Öle **3**, 511.

[8]) Ost, Journ. f. prakt. Chemie [2] **11**, 392 [1875].

[9]) Velden, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 154 [1877].

[10]) Jensen, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, Photophysik u. Photochemie **5**, 194 [1907].

[11]) Massol, Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 217 [1894]

[12]) Ley u. Erler, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 797 [1907].

[13]) Hoffmann, Jahresber. d. Chemie **1878**, 759.

[14]) Hoitsema, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 315 [1898].

[15]) Lobry de Bruyn u. Trymstra, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **23**, 385 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 677.

[16]) Cahours, Annalen d. Chemie **52**, 335 [1844].

[17]) Marignac, Jahresber. d. Chemie **1855**, 485.

[18]) Sabanejew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 380 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 32.

[19]) Pellizzari, Gazzetta chimica ital. **14**, 365 [1884].

[20]) Milone, Gazzetta chimica ital. **15**, 219 [1885].

pulver[1]). — $Sr \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 2\,H_2O$ [2]). — $Ba \cdot (C_7H_5O_3)_2 + H_2O$, in Wasser schwer lösliche Nadeln[3]). — $Ba \cdot C_7H_5O_3 + 2\,H_2O$, schwer lösliche Nadeln[1]). — $Zn \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 3\,H_2O$ [4]). — $Cd \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 2\,H_2O$ [5]). — $Hg \cdot (C_7H_5O_3)_2$ [6]). Geht bei 100—120° über in das Anhydrid der o-Oxymercurisalicylsäure $Hg \cdot C_7H_5O_3 - C_6H_1 \begin{matrix} CO_2 \\ OH \end{matrix} Hg$ [7]), unlöslich in Wasser, löslich in NaOH, das „Hydrargyrum salicylicum". — $2\,C_7H_5O_3 \cdot Hg_2N + 2\,C_7H_5O_3 \cdot NH_4$, aus salicylsaurem NH_3 und HgO [8]). — $Be \cdot (C_7H_5O_3)_2 \cdot O$ [9]). — $Ce_2(C_7H_5O_3)_6 + 3\,H_2O$, wasserlöslich[10]). — $Fe(OH)(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_2 + H_2O$, schwarzviolette unlösliche Nadeln[11]). — $Fe_4O(OH)(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_9$, ziegelrot mit Krystalläther, löslich[11]). Über Fe-Salze[12])[13]). $FeOH \cdot (O \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2 + (C_2H_5)O$, Abscheidung aus Äther, wenn Salicylsäure mit konz. Eisenchloridlösung und Natriumacetat geschüttelt wird[14]). — $Pb \cdot (C_7H_5O_3)_2 + H_2O$ [15]). — $Pb \cdot C_7H_4O_3$. — $Tl \cdot C_7H_5O_3$, leicht lösliche Nadeln. — $Tl_2 \cdot C_7H_4O_3$, schwer löslich in Wasser[16]). — $Bi(C_7H_5O_3)_3 + 4\,H_2O$ [17]). — $BiO \cdot C_7H_5O_3 + H_2O$ [18]). — $OH \cdot Bi(OOC \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$ oder $OBi_2(OOC \cdot C_6H_4 \cdot OH)_4$ [19]). — $Bi_2(C_7H_5O_3)_3 + 2\,H_2O$, weiß, geschmacklos, unlöslich, gibt mit Wasser Salicylsäure ab. H_2S fällt schwarzen Niederschlag, KJ gelben Niederschlag [20]). — $ThO \cdot (C_7H_5O_3)_2$ [21]). — $Mn(C_7H_5O_3)_2 + 2\,H_2O$, rosenrote Krystalle. — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 4\,H_2O$, blaugrüne Nadeln, leicht löslich. Kochen mit Wasser gibt Salicylsäure und $Cu \cdot C_7H_4O_3 + H_2O$, unlöslich, gelbgrün [22]). $Cu(O \cdot C_6H_4 \cdot COONH_4)_2$. — $Cu(O \cdot C_6H_4 \cdot COONa)_2$. — $Cu \cdot C_7H_5O_3 + 4\,H_2O$ [23]). — $Cu \cdot C_7H_4O_3 + K_2 \cdot C_7H_4O_3 + 4\,H_2O$, smaragdgrüne rhombische Tafeln. Spektrum intensiv grün [24]). — $Ag \cdot C_7H_5O_3$ [25]). — $SnCl_2 \cdot (C_7H_5O_3)_2 \cdot HCl$ [26]). — $TiCl \cdot (C_7H_5O_3)_3 \cdot HCl$ [26]). — $TiBr \cdot (C_7H_5O_3)_3 \cdot HBr$ [27]). — Hydrazinsalz $N_2H_4 \cdot C_7H_5O_3$ [28]). — $Na \cdot C_7H_5O_3 +$ Theobrominbarium[29]). $Na \cdot C_7H_5O_3 +$ Theobrominnatrium[30]). — $Li \cdot C_7H_5O_3 +$ 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin, leicht löslich, süßlich, Schmelzp. 115 [31]). $Ba \cdot (C_7H_5O_3)_2 +$ (1, 3-Dimethylxanthin)$_2$ (Theophyllin)[32]). —

[1]) Piria, Jahresber. d. Chemie **1855**, 485.
[2]) Milone, Gazzetta chimica ital. **15**, 219 [1885].
[3]) Cahours, Annalen d. Chemie **52**, 335 [1844].
[4]) Vigier, Jahresber. d. Chemie **1878**, 759.
[5]) Marignac, Jahresber. d. Chemie **1855**, 485.
[6]) Lajoux u. Grandval, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 105 [1894]. — Buroni, Gazzetta chimica ital. **32**, II, 311 [1902]. — Lajoux, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 412 [1903].
[7]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1037 [1902].
[8]) Balestra, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 568 [1892].
[9]) Glaßmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 33 [1908].
[10]) Morgan u. Cahen, Pharmac. Journ. [4] **24**, 428 [1907].
[11]) Hopfgartner, Monatshefte f. Chemie **29**, 689 [1908].
[12]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **242**, 563 [1904].
[13]) Konowaloff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 1062 [1904].
[14]) Hantsch u. Cecil H. Desch, Annalen d. Chemie **323**, 1 [1902].
[15]) Cahours, Annalen d. Chemie **52**, 335 [1844].
[16]) Velden, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 154 [1877].
[17]) Causse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 843 [1891].
[18]) Wolff, Jahresber. d. Chemie **1883**, 1137.
[19]) v. Heyden Nachf., D. R. P. 168 408. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 1208.
[20]) Vanino u. Hartl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 142.
[21]) Martindale, Pharmac. Journ. [4] **21**, 149 [1905].
[22]) Piria, Jahresber. d. Chemie **1855**, 485.
[23]) Ley u. Erler, Zeitschr. f. angew. Chemie **56**, 401 [1906].
[24]) Byk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1243 [1906].
[25]) Marignac, Jahresber. d. Chemie **1855**, 485.
[26]) Rosenheim u. Schnabel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2777 [1905].
[27]) Töllner, D. R. P. 84 378; Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation IV, 1188.
[28]) Sabanejew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 880 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 32.
[29]) Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, D. R. P. 164424. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 1129.
[30]) Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, D. R. P. 167 140. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 1129.
[31]) J. D. Riedel, D. R. P. 170 302. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 1132.
[32]) Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, D. R. P. 168 293. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 1132.

$Ba \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 1, 3, 7$-Trimethylxanthin)$_2$ (Coffein)[1]). — Piperazinsalicylat $C_4H_{10}N_2 \cdot (OH \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$, süß, bei 160° flüchtig[2]). — Brucin-Doppelsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_7H_6O_3$, Nadeln, Schmelzp. 250—254°[3]). — Brucin-Doppelsalz $C_{19}H_{22}ON_2$, Prismen, Schmelzp. 164°[3]). Kreatinindoppelsalz fällt quantitativ bei Kreatininbestimmung im Harn[4]). Salicylchinin $OH \cdot C_6H_4CO \cdot O \cdot C_{20}H_{23}ON_2$, Schmelzp. 140°[5]). Salicylcinchonidin, Schmelzp. 65—70°, nicht bitter schmeckendes Pulver. Salicylchinin und -chinidin, salicylsaures Salicylchinin resp. Chinidin, Schmelzp. 168°[6]). Salicylsaures Euchinin[7]). Doppelsalz mit milchsaurem Natrium[8]), Aluminiumammoniumsalicylat[9]), Aluminiumkaliumsalicylat[10]). Cinchonaminsalicylat[11]). Löslichkeit der Salze[12]), in wässerigem Alkohol[13]).

Methylester (Gaultheriaöl).

Mol.-Gewicht 154,10.

Zusammensetzung: 62,30% C, 6,55% H, 31,15% O.

$$C_8H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3.$$

Vorkommen: Der Ester ist im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet und kommt entweder frei vor oder als Bestandteil ätherischer Öle in Form von Glykosiden, aus denen er durch Fermente unter Mitwirkung von Wasser abgespalten wird. Im Öl von Gaultheria procumbens[14])[15]), punctata[15]) und leucocarpa[15]), in der Betula lenta[16]), im ätherischen Öl von Andromeda Leschenaultii[17]), in den Wurzeln verschiedener Polygalaarten[18]), den Cocablättern[19]), im Öl von Viola tricolor[20]), im Teeöl[21]), im Nelkenöl[22]), im Rautenöl[23]), in den Blüten und bei der Eufleurage von Tuberosenöl[24]). Im Ylang-Ylangöl[25]), im Öl von Acacia Fornesiana[26]), in Fragaria und Rubus Idaeus[27]). In verschiedenen Primulaarten[28]). Sonstiges Vorkommen[29]).

[1]) Aktiengesellschaft f. Anilinfabriken, D. R. P. 168293. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **7**, 1132.

[2]) Astruc, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 169 [1906].

[3]) Hilditch, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1388 [1908].

[4]) Edlefsen, Münch. med. Wochenschr. **55**, 2524 [1908].

[5]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 137207. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **7**, 1132.

[6]) Zimmer & Co., D. R. P. 128116, 129452, 131723. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **6**, 1133. — Schaefer, Amer. Journ. of Pharmacy **82**, 218 [1910].

[7]) Pietro Cesaris, Bolletino chim. farmac. **43**, Jan. 1904.

[8]) Töllner, D. R. P. 84378. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1188.

[9]) v. Heyden Nachf., D. R. P. 81819. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1190.

[10]) Athenstädt, D. R. P. 78903. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1189.

[11]) Howard u. Perry, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 1281 [1905].

[12]) Sidgwick, Proc. Chem. Soc. **26**, 60 [1909].

[13]) Seidell, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1164 [1909].

[14]) Bigelow, Amer. Med. Bot. Boston [2] **28**, 241 [1818]. — Cahours, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **16**, 853 [1843]; **17**, 1348 [1843]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **10**, 327 [1844]; **27**, 5 [1844]. — Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 246 [1879].

[15]) Cahours, Annalen d. Chemie **48**, 60 [1843].

[16]) Procterjun., Amer. Journ. of Pharmacy **15**, 241 [1843]. — Schneegans u. Gerock, Archiv d. Pharmazie **232**, 437 [1894]. — Schneegans, Journ. d. Pharmazie von Elsaß-Lothr. **23**, 17 [1896].

[17]) Brougthon, Jahresber. d. Chemie **1876**, 588.

[18]) Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 802 [1894].

[19]) Rombourgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 425 [1894].

[20]) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Chem. Centralbl. **1899**. II, 879.

[21]) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Berichte von April **1898**, 53.

[22]) Masson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 795 [1909].

[23]) Power u. Lees, Proc. Chem. Soc. London **18**, 192 [1902].

[24]) A. Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1459 [1903].

[25]) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Berichte von April **1903**.

[26]) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Berichte von April **1903**, II, 14.

[27]) Traphagen u. Burke, Amer. Chem. Journ. **25**, 242 [1902].

[28]) Goris u. Ducher, Bull. des sciences pharmacol. **13**, 536 [1906]. — Goris u. Mascré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 947 [1909].

[29]) Kremers u. James, Pharmaz. Revue **16**, 100 [1898]. — Romburgh, Akad. d. Wissenschaften zu Amsterdam **1898**. — Semmler, Die ätherischen Öle **4**, 327.

Bildung: Durch Destillation von Salicylsäure mit Holzgeist und H_2SO_4 [1].

Physiologische Eigenschaften: Der Ester soll im Darm gespalten werden, doch wird der größere Teil unzersetzt resorbiert (76,34%, 75,25%)[2]. Wirkung langsamer als bei Salicylsäure. Bindet sich im Tierkörper mit Ätherschwefelsäuren[3]. Auf der Haut verrieben tritt im Harn bald die $FeCl_3$-Reaktion auf, auch in den Faeces, doch nicht im Schweiß. Auch die Dämpfe des Esters werden von der Haut resorbiert; die Resorption durch die Lungen ist nur unbedeutend[4].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Angenehm gewürzig riechende Flüssigkeit. Siedep.$_{730}$ = 223°; spez. Gew. 1,1969 bei 0°, 1,1819 bei 16°, 1,1817 bei 25°[5]. Aus den Blättern von Gaultheria procumbens gewonnenes Öl hat spez. Gewicht 1,1785 und optische Drehung —0,26 ; Öl aus der ganzen Pflanze spez. Gewicht 1,177 und Drehung —1,335°[6]. Magnetisches Drehungsvermögen 14,26 bei 15,8°[7]. Molekulare Verbrennungswärme 898,775 Cal.[8]. Verseifungsgeschwindigkeit größer als bei anderen Estern aromatischer Säuren[9]. 100 ccm Wasser von 30° lösen 0,074 g und 100 ccm $^1/_{10}$n-H_2SO_4 lösen 0,077 g[10]. Im Rohr bei 300° tritt Entwicklung von Anisol, Phenol und Kohlensäure ein[11]. Gibt mit Basen Verbindungen, die in der Wärme zerlegt werden[12]. NH_3 spaltet den siedenden Ester in Dimethylamin und Salicylsäureamid[13]. Beim Kochen mit Anilin entsteht Methylanilin und Phenol[14]. Reagiert mit Alkalien und bildet Salze. Die OH-Gruppe kann durch Halogen ersetzt werden, das H-Atom der OH-Gruppe durch Alkyle bzw. Acyle. Über das kryoskopische Verhalten[15], über elektrisches Absorptionsvermögen und Dielektrizitätskonstante[16]. Unterschied zwischen natürlichem und künstlichem Gaultheriaöl[17]. $Na \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$[18]. $KO \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3 + \frac{1}{2}$ Wasser. $Ba(O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3)_2 + H_2O$.

m-Methoxysalicylsäuremethylester.

Mol.-Gewicht 168,08.

Zusammensetzung: 57,11% C, 4,81% H, 38,08% O.

$$C_8H_8O_4 = (OH)^2(CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (COOCH_3)^1.$$

Vorkommen: In der Wurzel von Primula veris L. als sog. Primulacampher[19]; durch Destillation von 300 kg Wurzeln mit Wasserdampf werden ca. 170 g Rohcampher erhalten[20].

Bildung: Aus Resorcylsäure beim Erhitzen mit Kalilauge und Jodmethyl auf 100°[21]. Schmelzp. 49°, Siedep. 255°, alkoholische Lösung mit $FeCl_3$ violett.

Äthylester $C_9H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$. Durch Behandeln von Salicylsäure mit Alkohol und H_2SO_4[22]) oder HCl[23]). Aus Salol mittels Natriumalkoholat[24]). Der Ester

---

[1]) Cahour, Annalen d. Chemie **32**, 332 [1844].
[2]) H. K. L. Baas, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 416 [1890].
[3]) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 225 [1877].
[4]) Linossier u. Lannois, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 318 [1896]. — Bourget, Revue méd. de la Suisse rom. **1893**.
[5]) Koppe, Annalen d. Chemie **94**, 301 [1855]. — Delffs, Jahresber. d. Chemie **1854**, 26.
[6]) Beringer, Amer. Journ. of Pharmacy **82**, 437 [1910].
[7]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1238 [1896].
[8]) Stohmann, Rodatz, Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 364 [1887].
[9]) Goldschmidt u. Scholz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 624 [1907].
[10]) Gibbs, The Philippine Journ. of sience, 3. Sekt. A. 357 [1908].
[11]) Calson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 643 [1909].
[12]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] **10**, 327 [1844].
[13]) Tingle, Amer. Chem. Journ. **24**, 280 [1900]; **25**, 144 [1901].
[14]) Tingle, Amer. Chem. Journ. **24**, 58 [1900].
[15]) Auvers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 300 [1899].
[16]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 311 [1897].
[17]) Pancoast u. Pearson, Amer. Journ. of Pharmacy **75**, 406 [1903].
[18]) Graebe, Annalen d. Chemie **142**, 327 [1867].
[19]) Mutschler, Annalen d. Chemie **185**, 222 [1877]. — Hühnefeld, Journ. f. prakt. Chemie **7**, 57 [1836]; **16**, 111 [1839].
[20]) Brunner, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **42**, 309 [1904].
[21]) Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2309 [1895].
[22]) Cahours, Annalen d. Chemie **32**, 332 [1844]; **74**, 314 [1850].
[23]) Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1473 [1876].
[24]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 321 [1891].

soll im Darm gespalten werden[1]). im Harn des Menschen nach Einnahme des Esters 91,1% als Säure wiedergefunden[2]), im Hundeharn entsprach die gefundene Salicylsäure 21,21% des verfütterten Esters[3]). Er wird vom Magen, ebenso wie nach subcutaner Darreichung durch die Nieren ausgeschieden, erzeugt gelinde Temperaturerhöhung, verlangsamt anfangs den Puls, später Beschleunigung[4]). Schmelzp. 1,3°[5]) (korr.). Siedep.$_{760}$ = 231,5°, Siedep.$_{730}$ = 223°, Siedep.$_{8,81}$ 101,8°[6]); spez. Gew. 1,147 bei 4°, 1,1372 bei 15°. Magnetisches Drehungsvermögen 15,36 bei 15°; molekulare Verbrennungswärme 1051,748 Cal. Im Rohr bei 300° Spaltung in Äthylen, Phenol und Kohlensäure[7]). Bleibt beim Kochen mit Anilin fast unverändert[8]). $NaO \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ [9])[10]) setzt sich um mit Bromfettsäureestern[11]).

Salicylsäuremonoglykolester (Spirosal) $C_9H_{10}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2OH$. Aus Salicylsäure mit Glykol und starken Säuren[12]), aus Salicylsäuresalzen und Äthylenhalogenhydrin[13]). Schmelzp. 37°, Siedep.$_{12}$ = 169—170°. Wird von der Haut gut resorbiert[14]).

Salicylsäuremethoxymethylester (Mesotan) $C_9H_{10}O_4$ $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot OCH_3$. Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.$_{42}$ = 162°[15]). Wirkt schwach anästhesierend[16]).

Propylester $C_{10}H_{12}O_3$ $OH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_3H_7$. Flüssig, Siedep. 238—240°; spez. Gew. 1,021 bei 21°[17]).

Phenylester, Salol $C_{13}H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$.

Bildung: Auf die Schmelze von Phenol mit Salicylsäure läßt man Phosphoroxychlorid einwirken bei 120—125°[18]). Aus dem Gemisch der Natriumsalze von Phenol und Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid[19]). Durch Erhitzen von Salicylsäure allein auf 200 bis 220°[20]).

Physiologische Eigenschaften: Salol wird nicht in seine Komponenten gespalten bei Digestionsversuchen mit Milz, Thymus, Harnblase, Hoden, Thyreoidea[21]), dagegen mit Galle, Darmsaft, Bacterium coli und Typhus[22]). Ob auch Spaltung durch den Magen eintritt, ist unwahrscheinlich, da reines Pepsin-Salzsäure nicht spaltet; beobachtete Spaltung beruht auf einzelligen Elementen der Mucosa oder Spaltpilzen[23]), jedenfalls nicht auf Enzymen[24]). Soda schwächt im Experiment die Salolwirkung[23]). Durch Pankreas ist die Spaltung am stärksten[22]). Diese Beobachtung ist zu diagnostischen Zwecken betreffs der motorischen Tätigkeit des Magens benutzt worden[25]). Entölte Ricinussamen üben nur geringe diastatische Wirkung

[1]) Fränkel, Arzneimittelsynthese **1906**, 504. — Sabbatani, Annali di Chim. e Farm. **13**, 281 [1891].

[2]) Bondzynski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 88 [1891]. — Sabbatani, Annali di Chim. e Farm. **13**, 281 [1891].

[3]) H. K. L. Baas, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 416 [1890].

[4]) Houghton, Amer. Journ. of Physiol. **13**, 33 [1905].

[5]) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 158 [1896].

[6]) Schreiner, Annalen d. Chemie **197**, 17 [1879].

[7]) Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 643 [1908].

[8]) Tingle, Amer. Chem. Journ. **24**, 278 [1900].

[9]) Graebe, Annalen d. Chemie **142**, 327 [1867].

[10]) Freer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **47**, 240 [1893].

[11]) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1398 [1900].

[12]) Elberfelder Farbwerke, D. R. P. 164128. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 950.

[13]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 173776. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 951.

[14]) Impens, Archiv f. d. ges. Physiol. **120**, 1 [1907].

[15]) Eichengrün, Pharmaz. Ztg. **47**, 857 [1902].

[16]) Dreser, Therapeut. Monatshefte **17**, 131 [1905].

[17]) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1874**, 333.

[18]) Seifert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 472 [1885].

[19]) v. Heyden Nachf., D. R. P. 38973, 43713. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 237; **2**, 134.

[20]) Graebe u. Eichengrün, Annalen d. Chemie **269**, 324 [1892].

[21]) Willenz, Jahresber. d. Tierchemie **17**, 82 [1887].

[22]) Bonanni, Bollettino della R. Acad. Med. di Roma **25**, 739 [1899]; Jahresber. d. Tierchemie **29**, 102 [1899].

[23]) Sahli, Therapeut. Monatshefte, Sept. 1887.

[24]) Lesnik, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 167 [1887].

[25]) Siewers u. Ewald, Therapeut. Monatshefte, Aug. 1887. — Ewald, Deutsches med. Wochenschr. Nr. 11 [1889].

aus[1]). Geht in den Menschenharn als Salicylursäure über, ein Teil ist an Ätherschwefelsäuren gebunden[2]), ein Teil tritt mit den Faeces aus[3])[4]). Die Ausscheidung ist verlangsamt, da Salol vor der Resorption im Darm gespalten werden muß. Zur Zeit der Restausscheidung verabreichter Salicylsäure ist die Ausscheidung nach Salol am stärksten[5]). Im Harn läßt sich Phenol und Salicylsäure quantitativ bestimmen[5]). Salol wird im Schweiß an Ätherschwefelsäuren gebunden ausgeschieden[6]). Geht über in den Foetus[3]), auch in die Milch und zwar als Salicylsäure nach alkalischer Verseifung und nicht auf Grund eines spezifischen Salolenzyms[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 42—42,5°. Schmelzpunkt kleiner Körner[8]). Siedep.$_{12}$ = 172—173°[9]). Krystallisationsgeschwindigkeit[10]). Schwerlöslich in Alkohol und Äther. Zerfällt im Rohr bei 240°. Heiße konz. H_2SO_4 bildet Sulfosalicylsäure.

p-Aminophenylester $C_{13}H_{11}O_3N = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Schmelzp. 151—152°[11]).

p-Acetaminophenylester, Salophen $C_{15}H_{13}O_4N = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Schmelzp. 187°[12]). Wird im Organismus gespalten, im Harn erscheinen die Komponenten[13]).

Benzoylphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$. Schmelzp. 80,5—81°. Wird vom Kaninchen in Benzoesäure und Salicylsäure gepalten[14]).

Salicylphenylketon $C_{13}H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus Salicylsäure und Phenol mit Chlorzink bei 120°[15]). Schmelzp. 137°. Wird im Organismus nicht gespalten, sondern in Verbindung mit Ätherschwefelsäuren ausgeschieden[16]).

Salol-O-tetrachlorphosphin $C_{13}H_9O_3Cl_4P = C_6H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_4$. Aus Salol mittelst Phosphorpentachlorid[17]). Schmelzp. 44°. Löslich in Wasser. Bei 180—200° entsteht o-Chlorbenzoesäurephenylester.

Salol-O-oxychlorphosphin $C_{13}H_9O_4Cl_2P = C_6H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$. Durch schweflige Säure auf Salol-O-tetrachlorphosphin[17]). Schmelzp. 70—71°. Siedep.$_{13}$ 125—135°. Heißes Wasser spaltet in Salol und Phosphorsäure.

Salol-O-phosphinsäurehydrat $C_{13}H_{11}O_6P + H_2O = C_6H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot P(OH)_4$. Aus Salol-O-oxychlorphosphin mit Wasser. Schmelzp. 62°. $Ag_4 \cdot C_{13}H_9O_7P$.

Salol-O-phosphinsäure $C_{13}H_{11}O_6P = C_6H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. Beim Erwärmen des Hydrats auf 60°[17]). Schmelzp. 88°. Siedendes Wasser spaltet in Salol und Phosphorsäure, heißes Alkali in Salicylsäure, Phosphorsäure und Phenol, kaltes Alkali in Phenol und Salicyl-O-phosphinsäure $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. Anilinsalz $C_{13}H_{11}O_6P \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$. Schmelzp. 161°.

Dichlorhydrinester $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = (CH_2Cl)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. In eine heißgesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin bei 9 Stunden lang HCl-Gas eingeleitet[18]).

---

[1]) Pozzi-Escot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1146 [1903].
[2]) Baas, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 416 [1890].
[3]) Willenz, Jahresber. d. Chemie **17**, 82 [1887].
[4]) Siewers u. Ewald, Therapeut. Monatshefte, Aug. 1887. — Ewald, Deutsches med. Wochenschr. Nr. 11, [1889].
[5]) Bondzynski u. Humnicki, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **841** [1908]. — Humnicki, Chem. Centralbl. **1899**, I, 369.
[6]) Kast, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 501 [1887].
[7]) Desmoulière, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **7**, 232 [1903].
[8]) Pawlow, Journ. d. russ. physikal.-chem, Gesellschaft **42**, 879 [1910].
[9]) Anschütz, Annalen d. Chemie **273**, 83 [1893].
[10]) Friedländer u. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 152 [1898]. — Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 51 [1899].
[11]) Elberfelder Farbwerke, D. R. P. 62533. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 836.
[12]) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 550 [1900].
[13]) Fröhlich, Wiener med. Wochenschr. Nr. 25 [1893].
[14]) Purgotti u. Monti, Gazzetta chimica ital. **34**, I, 267 [1903].
[15]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 656 [1881].
[16]) Repond, Diss. Bern 1883; Jahresber. d. Tierchemie **15**, 417 [1883].
[17]) Michaelis u. Kerkof, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2172 [1898].
[18]) Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 508 [1891]. — Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 776 [1891]; D. R. P. 58396. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 981.

Nach Eingabe erscheinen 92,7% als Salicylsäure[1]) im Harn. Schmelzp. 45°[2]); spez. Gew. 1,331.

Isobutylester $C_{11}H_{14}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Spez. Gew. 1,069 bei 15°.

Isoamylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Siedep. 250°[3]), 270°[4]). Entsteht aus Salol mittels Natriumamylalkoholat[5]). Leberpreßsaft spaltet den Ester in seine Komponenten[6]). Alle Organe des Schweines mit Ausnahme von Muskeln und Blutserum spalten den Ester[7]). Weniger giftig als der Methylester; wird im oberen Teil des Duodenums resorbiert[8]).

Brom-ε-amylsalicylsäureester $C_{12}H_{15}O_3Br = Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus Dibrompentan und Natriumsalicylat bei 150—160°. Öl. Siedep.$_3$ = 193°[9]).

Benzylester $C_{14}H_{12}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kommt wahrscheinlich in Ylang-Ylang-Öl vor[10]). Aus Kaliumsalicylat, Salicylsäure und Benzylchlorid im Rohr. Farbloses, dickflüssiges, angenehm riechendes Öl. Siedep.$_{10}$ = 186—188°[11]).

Äthylenester $C_{16}H_{14}O_6 = (OH \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2 \cdot C_2H_4$. Schmelzp. 83°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol[12]). Wird vom Organismus zu 47,6% als Salicylsäure im Harn ausgeschieden; zu 19,5% resp. 27,4% im Kot gefunden. Wirkt schädigend auf die Darmschleimhaut[6]).

Acetolester, Salacetol $C_{10}H_{10}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Durch Kochen von salicylsaurem Natrium mit Monochloraceton und Alkohol[13]). Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 71°, wenig löslich in heißem Wasser. Die leichte Verseifbarkeit läßt im Organismus die schädlichen Wirkungen der Salicylsäure hervortreten[14]). Wird durch Pankreas- und Darmsaft sehr leicht gespalten[15]). Photochemische Eigenschaften[16]).

Monoglycerinester. Glykosal $C_{10}H_{12}O_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_3H_5(OH)_2$. Aus dem Gemenge der Komponenten beim Erwärmen mit kleinen Mengen von Mineralsäuren[17]). Schmelzp. 76°, löslich in heißem Wasser, leicht verseifbar.

Disalicylglycerin $C_{17}H_{16}O_7 = C_3H_5(OH)(O \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$. Öl[18]).

Trisalicylglycerin $C_{24}H_{20}O_9 = (OH \cdot C_6H_4 \cdot COO)_3 \cdot C_3H_5$. Aus 2 Mol. Natriumsalicylat und 2 Mol. Salicyldichlorhydrin[13])[19]). Schmelzp. 79°. Nach Fütterung wurden im Harn 8,7% als Salicylsäure gefunden, 86,7% unverändert im Kot nachgewiesen[6]). Schwer verseifbar und resorbierbar.

Distearylsalicylglycerid $C_{46}H_{80}O_7 = (C_{18}H_{35}O) \cdot OCH_2 \cdot CHO \cdot (OC_7H_5O) \cdot CH_2O \cdot (OC_{18}H_{35})$. Aus Salicylsäuredichlorhydrin mit stearinsaurem Silber[20]). Schmelzp. 46—49°. Leicht löslich in Äther und Petroläther. Wird im Harn total als Salicylsäure ausgeschieden[6]).

---

[1]) Bondzynski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 88 [1891].

[2]) Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 508 [1891]. — Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 776 [1891]; D. R. P. 58396. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 981.

[3]) Lyonnet, Chem. Centralbl. **1901**, I, 414.

[4]) Drion, Annalen d. Chemie **92**, 313 [1854].

[5]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 321 [1891].

[6]) Chanoz u. Doyon, Journ. de physiol. et de pathol. génér. **2**, 695 [1900]. — R. Magnus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 148 [1904].

[7]) Saxl, Biochem. Zeitschr. **12**, 343 [1908].

[8]) Chanoz u. Doyon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 716.

[9]) E. Merck, D. R. P. 192035; Chem. Centralbl. **1908**, I, 781.

[10]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 57.

[11]) Bacon, The Philippine Journ. of science **3**, 65 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 945. — Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, D. R. P. 119463. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **6**, 1108.

[12]) Gilmer, Annalen d. Chemie **123**, 377 [1862].

[13]) Fritsch, D. R. P. 70054. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 839.

[14]) Bourgel, La semaine médicale **1893**, 328.

[15]) Baldoni, Arch. di farm. e di science affini **1** [1902].

[16]) van Eck, Pharmaz. Centralhalle **48**, 615 [1907]; Chem. Weekblad **4**, 539 [1907].

[17]) Täuber, D. R. P. 126311, 127139. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **6**, 1110, 1111.

[18]) Lange u. Sorger, D. R. P. 184382. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 952.

[19]) Sorger, D. R. P. 186111. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 953.

[20]) Bondzynski u. Humnicki, Anzeiger d. akadem. Wissensch. Krakau 1908, S. 841.

Methoxyäthylidensalicylat $C_{10}H_{12}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Aus Natriumsalicylat und α-Monochloräthylenmethyläther[1]). Farbloses Öl, das im Organismus Acetaldehyd abspaltet.

Äthoxyäthylidensalicylat $C_{11}H_{14}O_4$ $OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. Gelbliches Öl.

Kresolester $C_{14}H_{12}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. o-Derivat Schmelzp. 35°. m-Derivat Schmelzp. 74°. p-Derivat Schmelzp. 39°[2]).

Guajacolester $C_{14}H_{12}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Schmelzp. 65°[3]). Wird im Darm gespalten[4]).

Guäthol ester $C_{15}H_{14}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Schmelzp. 40—41°; farblose Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Äther[5]).

Pyrogallolester $C_{13}H_{10}O_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2$. Schmelzp. 41°[3]).

Resorcinmonoester $C_{13}H_{10}O_4$ $OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Schmelzp. 141°. $FeCl_3$ färbt violett in alkoholischer Lösung, dann braun[3])[6]). Wird im Organismus vermutlich nicht gespalten, wenigstens im menschlichen Harn keine Salicylsäure nachzuweisen[7]).

Resorcindisalicylat $C_{20}H_{14}O_6 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Durch Phosphoroxychlorid auf das heiße Gemisch der Komponenten[8]). Schmelzp. 111°.

Resorcinsalicylein $C_{19}H_{14}O_5$. Aus Salicylmetaphosphorsäure mit 2 Mol. Resorcin[9]). Schmelzp. 209°. Rotgelbe Krystalle, leicht löslich in Alkohol, tiefrot löslich in H_2SO_4, rotgelb in Alkalien.

Salicylresorcinketon $C_{13}H_{10}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. Aus Salicylsäure mit Resorcin bei 200°. Schmelzp. 133—134°. Wird im Organismus gespalten. Soll antipyretisch und schwach antiseptisch wirken[10]).

Hydrochinonmonoester $C_{13}H_{10}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H \cdot OH$. Durch Erhitzen von Salol mit Hydrochinon[6]). Schmelzp. 96—98°. $FeCl_3$ färbt rotbraun.

Hydrochinondisalicylat $C_{20}H_{14}O_6 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Schmelzp. 150—151°[11]).

Xylenolester $C_{15}H_{14}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_3(OH)_2$. o-Derivat Schmelzp. 36°. m-Derivat Schmelzp. 41°. p-Derivat Schmelzp. 37°[12]).

Vanillinester $C_{15}H_{12}O_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_3(CHO)(OCH_3)$. Durch Kochen von Vanillin mit Salicylsäure und Phosphorpentoxyd in ätherischer Lösung. Schmelzp. 110°. Mit $FeCl_3$ keine Färbung, mit Millons Reagens violett[13]).

α-Naphtholester $C_{17}H_{12}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{10}H_7$. Aus Salicylsäure, α-Naphtol und Phosphoroxychlorid[14]). Schmelzp. 83°. Wird in den Geweben[15]) und im Darm leicht gespalten; erscheint im Harn als Salicylursäure und Naphtholglucuronsäure[16]).

β-Naphtholester $C_{17}H_{12}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{10}H_{17}$. Aus Salol und β-Naphtol bei 180—200°. Schmelzp. 95°. Wird in vitro und in den Geweben schwer gespalten[15]). Wird zum Teil in den Faeces ausgeschieden[17]).

[1]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 146 849. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **7**, 623.

[2]) Nencki, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **108**, 254 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, Ref. 267; D. R. P. 4756. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 137.

[3]) Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 46 756. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 138.

[4]) Baas, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 416 [1890].

[5]) Merck, Chem. Centralbl. **1899**, I, 706.

[6]) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 550 [1900].

[7]) Nencki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 367 [1888].

[8]) Baumeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 79 [1893].

[9]) Schultze, D. R. P. 86 319. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 200.

[10]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 656 [1881]. — Repond, Diss. Bern 1883; Jahresber. d. Tierchemie **15**, 417 [1883].

[11]) Cohn, D. R. P. 111 656. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **6**, 1104.

[12]) Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 70 487. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 832.

[13]) Madsen, Archiv d. Pharmazie **247**, 65 [1909].

[14]) Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 43 713. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 136.

[15]) Baldoni, Arch. di farm. e di sc. affini **1** [1902].

[16]) Lesnik, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 167 [1888].

[17]) Willenz, Jahresber. d. Tierchemie **17**, 82 [1887].

Thymolester $C_{17}H_{18}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Flüssig[1]. Wird im Darm leicht gespalten[2]).

Eugenolester $C_{17}H_{16}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_3(OCH_3)(C_3H_5)$. Aus Salol mit Eugenol bei 190—200°. Schmelzp. 73°. Mit $FeCl_3$ weinrot[3]).

Borneolester, Salit $C_{17}H_{22}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{10}H_{17}$. Siedep. 171—173°. Braune ölige Flüssigkeit, mit Ölen und fetten Ölen mischbar[4]).

Mentholester, Salimenthol $C_{17}H_{24}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$. Durch ein geschmolzenes Gemenge von Menthol und Salicylsäure wird ein indifferenter Gasstrom geleitet[5]). Leicht verseifbar. Siedep.$_{15}$ = 190°.

Santalolester, Santyl $C_{22}H_{28}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{15}H_{23}$. Durch Kochen von Salol mit Santalol unter vermindertem Druck[6]). Siedep. 260—270°.

Cholesterinester $C_{33}H_{50}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{26}H_{43}$. Beim Erhitzen von Cholesterin mit Salicylsäure auf 160—170°[7]). Schmelzp. 173°.

Methyläthersalicylsäure, o-Methoxysalicylsäure $C_8H_8O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Bei der Destillation von Natriumsalicylsäuremethylester mit methylschwefelsaurem Natrium und Verseifen des erhaltenen Esters[8]). Gaultheriaöl wird mit Kalilauge, Methyljodid und Methylalkohol erhitzt, nach Abdestillieren von Methylalkohol und Methyljodid wird der Rückstand heiß mit Natronlauge verseift und die Säure mit HCl ausgefällt[9]).

Tafeln aus Wasser, Säulen aus Alkohol. Schmelzp. 98,5°. Oberhalb 200° tritt Zersetzung ein in Anisol und Kohlensäure. Elektrisches Leitungsvermögen[10]). Löst sich in 200 T. Wasser von 30°. $FeCl_3$ färbt nicht. Erhitzen mit konz. HCl oder HJ spaltet in Salicylsäure und Methyljodid. Wirkt nur schwach antiseptisch, veranlaßt keine Vermehrung der Ätherschwefelsäuren[11]). $Na \cdot C_8H_7O_3$[12]). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2\,H_2O$, leicht löslich in kochendem Wasser[13]), zersetzt bei der Destillation im H-Strome[14]).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$. Siedep.$_{760}$ = 228°[15]). Elektrische Absorption und Dielektrizitätskonstante[16]).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$. Siedep.$_{760}$ = 235°; spez. Gew. 1,1162 bei 15°. Magnetisches Drehungsvermögen 17,14 bei 18,6°[17]).

Chlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. Aus Methylsalicylsäure und Thionylchlorid[18]). Erstarrt nicht bei —15°. Siedep. 254°[19]). Farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{17}$ = 145°.

Anilid $C_{14}H_{13}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Wird vom Organismus im Harn ausgeschieden zum Teil in Gestalt gepaarter H_2SO_4, zum Teil in noch unbekannten Substanzen[20]).

Methoxymethylsalicylsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Schmelzp. 64—65°[21]).

[1]) Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 43713. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 136.

[2]) Lesnik, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 167 [1888].

[3]) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 550 [1900].

[4]) v. Heyden Nachf., D. R. P. 175 097. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 1314. — Tardy, Journ. de Pharm. et de Chim. **6**, 2057 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1043.

[5]) Bibus u. Scheuble, D. R. P. 171 453. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 959. — Gowalowski, Pharmaz. Post **39**, 662 [1906].

[6]) Knoll & Co., D. R. P. 173 240. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 940.

[7]) Golodetz, Chem.-Ztg. **31**, 1215 [1908]. — Artini, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 782.

[8]) Graebe u. Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 825 [1896].

[9]) Cahours, Annalen d. Chemie **92**, 315 [1854]. — Graebe, Annalen d. Chemie **139**, 137 [1866].

[10]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 266 [1889].

[11]) Kühling, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1888**, Nr. 27.

[12]) Graebe, Annalen d. Chemie **142**, 327 [1867].

[13]) Graebe, Annalen d. Chemie **139**, 140 [1866].

[14]) Hübner, Monatshefte f. Chemie **15**, 723 [1895].

[15]) Fölsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 486 [1884].

[16]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 311 [1897].

[17]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1238 [1896].

[18]) E. Fischer u. Slimmer, Sitzungsber. d. königl. preuß. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **1902**, 597.

[19]) Pinnow u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 158 [1895].

[20]) Suck, Inaug.-Diss. St. Petersburg 1895; Jahresber. d. Tierchemie **24**, 100 [1894].

[21]) Hoering u. Baum, D. R. P. 209 608.

Äthyläthersalicylsäure $C_9H_{10}O_3$ = $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Bildung wie Methyläthersäure[1]). Langsam erstarrendes Öl, Schmelzp. 19,4°. Leicht löslich in heißem Wasser, flüchtig. $Ca(C_9H_9O_3)$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Leicht löslich in Wasser. $Pb(C_9H_9O_3)_2$. — $Cu(C_9H_9O_3)_2 \cdot Cu(C_9H_9O_3)(OH)$. Blaues unlösliches Krystallpulver.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$. Siedep.$_{760}$ = 245°[2]).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$. Siedep.$_{760}$ = 251°; spez. Gew. 1,1005[3]); elektrische Absorption[4]).

Propyläthersalicylsäure $C_{10}H_{12}O_3$ = $C_3H_7O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Bei —20° noch flüssig[5]), wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2\,H_2O$, leicht löslich in heißem Wasser. $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$.

Phenyläthersalicylsäure $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Beim Eintragen von Natrium in 280—300° heißes Salol[6]). Aus Phenol und o-chlorbenzoesaurem Kali mit Cu-Pulver[7]). Schmelzp. 113°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Siedepunkt 355°. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in Diphenyläther und Kohlensäure. $NH_4 \cdot C_{13}H_9O_3$, Schmelzp. 130°[8]), leicht löslich in Wasser. $Ca(C_{13}H_9O_3)_2 + 2\,H_2O$, bei der trocknen Destillation entstehen Phenol, Diphenyläther und Xanthon[9]).

Methylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$. Flüssig, siedet oberhalb 360°[8]), riecht nach Geranium, schmeckt bitter.

Phenylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$. Schmelzp. 109°[8]).

Amid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 131°[8]). Destilliert unzersetzt.

p-Oxyphenyläthersalicylsäure $C_{13}H_{10}O_4 = OH \cdot C_6H_4O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus Diphenyl mit Natronlauge und Tetrachlorkohlenstoff[10]). Schmelzp. 225°, leicht löslich in Alkohol, mit $FeCl_3$ blaue Färbung.

o-Methoxyphenyläthersalicylsäure $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus Guajacol und o-chlorbenzoesaurem Kali[11]). Schmelzp. 112°, in konz. H_2SO_4 gelbbraun mit grüner Fluorescenz.

Benzyläthersalicylsäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Der Methylester entsteht bei 100° aus Gaultheriaöl, Ätznatron, Benzylchlorid und Alkohol[12]). Schmelzp. 75°, wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. $Ag \cdot C_{14}H_{11}O_3$.

Toluyläthersalicylsäure $C_{14}H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. o-Derivat Schmelzpunkt 133,5°, m-Derivat Schmelzp. 95°, p-Derivat Schmelzp. 118,5°[13]).

β-Naphthyläthersalicylsäure $C_{17}H_{12}O_3$ = $C_{10}H_7O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Schmelzp. 124[13]).

Verbindungen mit Säuren: Bordisalicylsäure $C_{14}H_{11}O_7B = OH \cdot B(O \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$. Durch Auflösen gleicher Moleküle eines einbasischen Salicylsalzes, Salicylsäure und Borsäure entstehen einbasische Salze[14]). $NH_4 \cdot C_{14}H_{10}O_7B$. $Na \cdot C_{14}H_{10}O_7B$, wässerige Lösung reagiert sauer, gibt mit $FeCl_3$ violette Färbung und mit Salzsäure Salicylsäure. Kaltes Wasser zersetzt.

Acetylsalicylsäure, Aspirin $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, durch Acetylchlorid auf Salicylsäure oder das Natriumsalz[15]). Schmelzp. 132°[16]). Erhitzen auf 140° spaltet. In kaltem Wasser wenig löslich, löslich in ca. 100 T. Wasser von 37°, leicht löslich in Alkohol,

---

[1]) Kraut, Annalen d. Chemie **150**, 1 [1869]. — Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1474 [1876].

[2]) Fölsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 486 [1884].

[3]) Fölsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1475 [1876].

[4]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 311 [1890].

[5]) Kraut, Annalen d. Chemie **150**, 6 [1869].

[6]) Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 502 [1888].

[7]) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 583 [1904]; Annalen d. Chemie **350**, 83 [1906].

[8]) Arbenz, Annalen d. Chemie **257**, 78 [1890].

[9]) Jeiteles, Monatshefte f. Chemie **17**, 66 [1897].

[10]) Faure, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 348 [1905].

[11]) Ullmann u. Zlokasow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2111 [1905].

[12]) Perkin, Annalen d. Chemie **148**, 27 [1868].

[13]) Ullmann u. Zlokasow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2111 [1897].

[14]) Jahns, Jahresber. d. Chemie **1878**, 760.

[15]) Kraut, Annalen d. Chemie **150**, 9 [1869]. — Gerhardt, Annalen d. Chemie **87**, 162 [1853]. — Gilm, Annalen d. Chemie **112**, 181 [1859].

[16]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3572 [1898].

Äther, Benzol. Elektrische Leitfähigkeit[1]). Die Säure beginnt sich bereits im Magen zu spalten, im Darm ist reine Salicylsäurewirkung[2]). Spaltung durch Bicarbonat gering, auch durch Trypsin nur höchstens 50%, daher ein großer Teil ungespalten resorbiert[3]). Wird langsamer ausgeschieden als Salicylsäure. Kein Einfluß vorhanden auf die Ätherschwefelsäuren, deutlich Herabsetzung der Indicanausscheidung[4]). In der Gelenkflüssigkeit schien die Reaktion mit $FeCl_3$ stärker als im Harn[5]).

Phenylester $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$. Schmelzp. 97°[6]). — Chlorid $C_8H_7O_2Cl$ $CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. Siedep.$_{15}$ 138—140°[7]). — Amid $C_8H_9O_3N = CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Schmelzp. 143—144°[8]). — Phenetidid $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Schmelzp. 132°. Nach Dreser bei Katzen unwirksam, bei Kaninchen Cyanose der Schleimhäute, Methämoglobin[9]). Anhydrid $C_{18}H_{14}O_5 = (CH_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. Schmelzp. 85°[10]). — Superoxyd $C_{14}H_{10}O_6 = (OH \cdot C_6H_4 \cdot CO)O_2$. Aus Acetylsalicylsäure durch H_2O_2 bei Gegenwart von Pyridin. Schmelzp. 109—110°[11]). Verpufft, $FeCl_3$ färbt nicht violett. Alkalisalze[12]). Jodacetylsalicylsäure[13]).

Acetsalicylsäure $C_9H_8O_4$ $OH \cdot C_6H_3(CO \cdot CH_3)COOH$. Ungiftig, passiert den Kaninchenkörper unverändert[14]); hat nur geringe antiseptische Wirkung. $FeCl_3$ färbt rot. Schmelzp. 210°.

Carbomethoxysalicylsäure $C_9H_8O_5$ $CH_3O \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus Salicylsäure, Chlorkohlensäureester und Dimethylanilin[15]). Schmelzp. 135°. Phosphorpentachlorid gibt das Chlorid. Siedep.$_{0,1}$ = 107—110°. Das Chlorid gibt mit Glykokoll Salicylsäure.

Carboäthoxysalicylsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5O \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Salicyloxyessigsäure $C_9H_8O_5 = COOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus o-Aldehydophenoxyessigsäure mit Kaliumpermanganat[16]). Aus Chloressigsäure und Natriumsalicylamid oder Salicylnitril mit folgender Verseifung[17]). Schmelzp. 191,5—192°.

Benzoylsalicylsäure $C_{13}H_{10}O_3$ $C_6H_5COOC_6H_4 \cdot COOH$. Aus Dinatriumsalicylat und Benzoylchlorid. Schmelzp. 132°. In Wasser unlöslich. $FeCl_3$-Reaktion erst nach dem Kochen[18]).

Methylester, Benzosalin $C_{14}H_{12}O_3$ $C_6H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 84—85°[19]). Wird durch Magensaft nicht gespalten, nur durch Pankreatin bei 37°[20]) und durch Gewebe und Fermente[21]). Passiert den Organismus zum Teil unverändert durch den Darm.

Stearylsalicylsäureester $C_{27}H_{44}O_5 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 48—49°. Soll von der Haut gut resorbiert werden[22]).

[1]) Rath, Annalen d. Chemie **358**, 98 [1907].
[2]) Chistoni u. Lapresa, Arch. di Farmacol. sperim. **8**, 63 [1909].
[3]) Bondi u. Katz, Zeitschr. f. klin. Medizin **72**, 177 [1911].
[4]) Singer, Zeitschr. f. klin. Medizin **44**, 168 [1902]. — Block, Diss. Gießen 1909.
[5]) Filippi u. Nesti, Allgem. med. Zentralztg. **71**, 52 [1902].
[6]) Knebel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 378 [1891]. — Anschütz, Annalen d. Chemie **273**, 83 [1893].
[7]) Anschütz, Annalen d. Chemie **367**, 172 [1909].
[8]) Kalle & Co., D. R. P. 177 054. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 948.
[9]) Anschütz u. Bertram, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3975 [1904].
[10]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 201 325; Chem. Centralbl. **1908**, II, 996. — A. Einhorn, D. R. P. 224 844; Chem. Centralbl. **1910**, II, 701. — A. Einhorn u. R. Seuffert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2995 [1911].
[11]) Uhlfelder u. Vanino, Pharmaz. Ztg. **47**, 847 [1902].
[12]) Richter, D. R. P. 218 467; Chem. Centralbl. **1910**, 782.
[13]) Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., D. R. P. 221 384; Chem. Centralbl. **1910**, 1818.
[14]) Bialobrzewski u. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1776 [1887].
[15]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 215 [1909]. — Fr. Hoffmann, Amer. Pat. 639 174; Chem. Centralbl. **1901**, I, 347.
[16]) Rössing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2995 [1884].
[17]) Limpach, D. R. P. 93 110. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1190.
[18]) Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 169 247. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 949. — Lassar-Cohn u. Löwenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3360 [1908].
[19]) Zernik, Apoth.-Ztg. **21**, 962 [1907].
[20]) Varanini, Arch. di Farmacol. sperim. **6**, 623 [1908].
[21]) Filippi, Arch. di Farmacol. e Terapeut. **13**, 149 [1907].
[22]) Sulzberger u. Spiegel, D. R. P. 206 056; Chem. Centralbl. **1900**, I, 882.

Cinnamylosalicylsäure $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus Salicylsäure und Cinnamoylchlorid. Schmelzp. 135°[1]). Wird vom Organismus schlecht gespalten, zum Teil als solche im Harn[2]).

Salicylosalicylsäure $C_{14}H_{10}O_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Durch Einwirken saurer Kondensationsmittel, wie Phosphortri- oder -pentachlorid, oder Thionylchlorid auf Salicylsäure oder ihre Salze[3]). Schmelzp. 147—148°.

Trisalicylosalicylsäure $C_{28}H_{18}O_9$. Beim Erhitzen von Acetylsalicylsäure auf 200—230°. Hellgelbes Öl, das im Exsiccator erstarrt und bei 70° schmilzt[4]).

Salicylid $C_7H_4O_2$. Aus Acetsalicylsäure bei 200—210°. Weißes geschmackloses Pulver. Sintert bei 110°. Schmelzp. 210°. Keine Reaktion auf Salicylsäure[5]).

Disalicylid $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} O—CO \\ CO—O \end{matrix} C_6H_4$. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eiskalte Salicylsäurelösung in Pyridin[6]).

Tetrasalicylid $(C_7H_4O_2)_4$. Aus Salicylsäure und Phosphoroxychlorid unter Erwärmen[7]). Kochendes Wasser spaltet nicht, Natronlauge führt in Salicylsäure über. Schmelzp. 260 bis 261°.

Salicylsäureamid $C_7H_7O_2N = OH \cdot C_{10}H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Gaultheriaöl durch Kochen mit 36proz. Ammoniak und Methylalkohol auf 100° im Rohr[8]). Aus Salicylaldoxim mit Acetylchlorid bei 100° Behandlung mit Natronlauge[9]). Schmelzp. 138°[10]), 139,9°[11]). Sublimiert in Blättchen, siedet bei 270° unter Spaltung in Salicylnitril, Phenol, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser. Reagiert sauer, löslich in Soda. $Ca \cdot (C_7H_6O_2N)_2$ sehr leicht löslich. $Sr \cdot (C_7H_6O_2N)_2$. $Cu \cdot (C_7H_6O_2N)_2$.

Physiologische Eigenschaften: Verursacht beim Kaninchen keine Krämpfe, aber völlige sensible und motorische Lähmung bei Erhaltenbleiben der Reflexe[12]). Es wird durch Nierenbrei und Leberbrei verseift, während Pepsin, Trypsin und Ptyalin ohne Einfluß sind[13]). Erscheint im Harn gebunden an Ätherschwefelsäure[14]) unter Vermehrung derselben[15]). Ist in den Faeces nicht nachweisbar. Das Monoäthylamid lähmt ebenfalls, das Diäthylamid nicht[12]).

Methyläther $C_8H_9O_2N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Schmelzp. 129°[11]). — Methylester $C_8H_9O_2N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Schmelzp. 91°[16]). — Methylendisalicylamid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$. Schmelzp. 195—197°[17]). — Salicylosalicylamid $C_{14}H_{11}O_4N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Anid und Salol. Schmelzpunkt 203°[18])[19]).

Salicylsäureanilid $C_{13}H_{11}O_2N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Durch Kochen von Salol mit Anilin[18]). Schmelzp. 134—135°[20]). Destilliert unzersetzt[21]), schwer löslich in heißem Wasser.

---

[1]) Jowett u. Pyman, Proc. Chem. Soc. London **22**, 317 [1907].
[2]) Dreser, Medizin. Klinik **3**, 390 [1907].
[3]) C. F. Boehringer & Söhne, D. R. P. 211 403, 214 044; Chem. Centralbl. **1909**, II, 319, 1285; D. R. P. 220 941; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1565.
[4]) Kraut, Annalen d. Chemie **74**, 13 [1850]; **150**, 13 [1869].
[5]) F. Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 134 234. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **6**, 1106.
[6]) Einhorn u. Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3644 [1902].
[7]) Anschütz, Annalen d. Chemie **273**, 77 [1893]; D. R. P. 68 960, 69 708. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 822, 824. — Schiff, Annalen d. Chemie **163**, 220 [1872].
[8]) Limpricht, Annalen d. Chemie **98**, 258 [1856].
[9]) Claison u. Stock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 138 [1891].
[10]) Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2769 [1889].
[11]) Remsen u. Reid, Amer. Chem. Journ. **21**, 290 [1899].
[12]) Harras, Archiv int. Physiol. **11**, 431 [1903].
[13]) Gonnermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **89**, 493 [1902]; **95**, 1278 [1903].
[14]) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 244 [1877].
Baumann u. Herter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1717 [1876].
[15]) Bondzynski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 88 [1891].
[16]) Nicola, Giorn. Farm. Chim. **56**, 193 [1907].
[17]) Einhorn, Annalen d. Chemie **343**, 207 [1906].
[18]) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 552 [1900].
[19]) Connan, Proc. Chem. Soc. London **23**, 18 [1907].
[20]) Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1691 [1906].
[21]) Limpricht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2907 [1889].

Salicylsäuretoluid $C_{14}H_{13}O_2N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schmelzp. 144°[1]).

Salicylsäure-p-phenetidid $C_{15}H_{15}O_3 = NOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Schmelzpunkt 140°[2]).

Salicylbenzamid $C_{14}H_{11}O_3N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Natriumbenzamid und Salicylsäuremethylester bei 100—110°. Schmelzp. 122°[3]).

Disalicylopiperazin $C_{18}H_{18}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : C_4H_8 : N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus Methoxysalicylsäurechlorid und Piperazin. Bis 360° nicht geschmolzen[4]).

Salicylursäure $C_9H_9O_4N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus dem Salicylsäurehydrazid[5]), aus Carbomethoxysalicylsäurechlorid mit Glykokoll[6]). Im Harn nach Eingabe von Salicylsäure[7]). Läßt sich aus dem Harn quantitativ abscheiden[8]). Ist im Organismus gänzlich indifferent. Schmelzp. 160°, schwer löslich in Wasser.

Salicylsäurenitril $C_7H_5ON = OH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. Aus Salicylsäurealdoxim und Essigsäureanhydrid[9]). Bei Destillation von Thiosalicylsäureamid[10]). Aus o-Aminophenol und Cyankali[11]). Aus Salicylamid mit Phosgen in Pyridinlösung[12]). Schmelzp. 98°, läßt sich im Vakuum destillieren, leicht löslich in Wasser. Konstitution und kryoskopisches Verhalten[13]).

Salicylhydroxamsäure $C_7H_7O_3N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. Aus Salicylsäuremethylester und salzsaurem Hydroxylamin[14]). Schmelzp. 169°, sublimiert. Mit $FeCl_3$ rötlicher Niederschlag[15]). Elektrische Leitfähigkeit[16]).

Salicylsäurehydrazid $C_7H_8O_2N_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus Salicylsäuremethylester und Hydrazinhydrat. Schmelzp. 145°[17]).

Salicylsäureazid $C_7H_5O_2N_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. Aus dem Hydrazid mit Salpetersäure oder Diazobenzolsulfat[17]). Schmelzp. 27°. Riecht intensiv und zerfällt mit Wasser.

Chlorsalicylsäure $C_7H_5O_3Cl = OH \cdot C_6H_3Cl \cdot COOH$.

3-Chlorsalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^3 \cdot COOH^1$, aus o-Chlorphenolnatrium mit Kohlensäure bei 140°[18]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 178°, sublimierbar und flüchtig mit Wasserdampf. Mit $FeCl_3$ violett, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

$Ba \cdot (C_7H_4O_3Cl)_2 + 3\,H_2O$, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_8H_7O_3Cl = (OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^3 \cdot (COO \cdot CH_3)^1$. Schmelzp. 83°[18]). — Chlorid $C_7H_7O_2Cl_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^3 \cdot COCl^1$. Schmelzp. 62—63°[19]).

4-Chlorsalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^4 \cdot COOH^1$. Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 207°[18]), sublimiert, flüchtig mit Wasserdampf, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, mit $FeCl_3$ violette Färbung.

5-Chlorsalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^5 \cdot COOH^1$, aus p-Chlorphenolnatrium mit Kohlensäure bei 140—150°[18]), beim Behandeln von Salicylsäure in Schwefelkohlenstofflösung mit Chlor[20]), durch Austausch der Aminogruppe in 5-Aminosalicylsäure gegen Chlor[21]), beim Er-

[1]) Pictet u. Hubert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1191 [1896].

[2]) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 547 [1900]. — Bolezzi, Gazzetta chimica ital. **28**, II, 198 [1898].

[3]) Titherley, Journ. Chem. Soc. London **81**, 1520 [1903].

[4]) Privatmitteilung.

[5]) Bondi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 170 [1907].

[6]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 215 [1909].

[7]) Bertagnini, Annalen d. Chemie **97**, 249 [1856]. — Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 817 [1875].

[8]) Baas, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 416 [1890].

[9]) Bone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1254 [1893].

[10]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3083 [1887]. — Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2771 [1889].

[11]) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3389 [1887].

[12]) Einhorn u. Mettler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3647 [1902].

[13]) Auvers u. Walker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3037 [1898]. — Auvers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 300 [1899].

[14]) Jeanrenaud, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1237 [1889].

[15]) Angeli u. Castellana, Atti R. Acad. dei Lincei [5] **18**, I, 376 [1909].

[16]) Oliveri u. Mandala, Gazzetta chimica ital. **40**, I, 102 [1909].

[17]) Struve u. Badenhausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 239 [1895].

[18]) Varnholt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 22 [1887].

[19]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 222 [1897].

[20]) Hübner u. Brenken, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 174 [1873].

[21]) Schmitt, Jahresber. d. Chemie **1864**, 385. — Beilstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 816 [1875].

wärmen von p-Chlorphenol mit Ätzkali, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol auf 140°[1]. Aus der 5-Chlor-2-Methoxybenzoesäure mit konz. HJ auf dem Wasserbad[2]. Schmelzp. 167,5°[3])[1]. Schmelzp. 172°[4]). Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. Mit $FeCl_3$ violette Färbung. Reagiert mit PCl_5[5]. $Li \cdot C_7H_4O_3Cl + 2\,H_2O$[6]). — $Na \cdot C_7H_4O_3Cl$, leicht löslich[7]). — $K \cdot C_7H_4O_3Cl$. — $Ca \cdot (C_7H_4O_3Cl)_2 + 3\,H_2O$[3]). — $Ba \cdot (C_7H_4O_3Cl)_2 + 3\,H_2O$, leicht löslich in Wasser. — $Pb \cdot (C_7H_4O_3Cl)_2$. — $Cu(C_7H_4O_3Cl)_2$. — $Ag \cdot C_7H_4O_3Cl$.

Methylester $C_8H_7O_3Cl = (OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^5 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 48°[8]). — Äthylester $C_9H_9O_3Cl = (OH)_2 \cdot C_6H_3Cl^5 \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 25°[9]). — Phenylester, Chlorsalol $C_{13}H_9O_3Cl = (OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^5 \cdot (COOC_6H_5)^1$, aus Salol durch Behandeln mit Chlor in alkoholischer Lösung[10]). Schmelzp. 81—83°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Durch Verseifen mit Alkalien entstehen 5-Chlorsalicylsäure und Phenol. Amid $C_7H_6O_2NCl = (OH)^2 \cdot C_6H_3Cl^5 \cdot (CO \cdot NH_2)^1$. Schmelzp. 223,5—224°[8])[9]). — Methyläther-5-Chlorsalicylsäure $C_8H_7O_3Cl = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_3Cl^5 \cdot COOH^1$. Schmelzp. 81—82°[11]). — Äthyläther-5-Chlorsalicylsäure $C_{11}H_{13}O_3Cl = (C_2H_5O)^2 \cdot C_6H_3Cl^5 \cdot COOH^1$. Siedep.$_{55}$ 226°[9]).

3,5-Dichlorsalicylsäure $C_7H_4O_3Cl_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot COOH^1$. Beim Erwärmen von Salicylsäure mit Antimonpentachlorid[12]), beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Salicylsäure[8]), in eine kalte Lösung von Salicylsäure in Kalilauge (3 Mol.)[13]). Aus Dikaliumsalicylat und Kaliumhypohalogen[14]). Schmelzp. 219,5°[15]), sublimiert, in heißem Wasser wenig löslich. $Na \cdot C_7H_3O_3Cl_2$[8]). — $K \cdot C_7H_3O_3Cl_2$. — $Mg \cdot (C_7H_3O_3Cl_2)_2$. — $Ba \cdot (C_7H_3O_3Cl_2) + 4\,H_2O$, löslich in heißem Wasser[16]). — $Pb \cdot (C_7H_3O_3Cl_2)_2$, unlöslich.

Methylester $C_8H_6O_3Cl_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 143—144°[15]). — $C_{10}H_8O_4Cl_2 = (C_2H_3O)^2 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 57°[17]). — Phenylester, Dichlorsalol $C_{13}H_8O_3Cl_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 115—116°[10]). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig. Durch Verseifen entstehen 3,5-Dichlorsalicylsäure und Phenol. — Chlorid $C_7H_3O_2Cl_2 - (OH)^2 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COCl)^1$. Schmelzp. 79°[18]). — Anhydrid $C_{14}H_6O_5Cl_4 = [(OH)^2 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (CO)^1]_2O$. Schmelzp. 186—187°[18]).

Bromsalicylsäuren $C_7H_5O_3Br = OH \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$.

3-Bromsalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3Br_3 \cdot (COOH)^1$. Aus 3-Brom-5-Aminosalicylsäure mit Alkohol und salpetriger Säure[19]). Schmelzp. 184°, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei 180° mit Wasser in 2-Bromphenol und Kohlensäure. $Ca \cdot (C_7H_4O_3Br)_2 + 12\,H_2O$, leicht löslich in Wasser. $Ba \cdot (C_7H_4O_3Br)_2 + 3\,H_2O$, $Pb \cdot C_7H_3O_3Br$.

5-Bromsalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3Br^5 \cdot (COOH)^1$, aus Salicylsäure mit Phosphorpentabromid[20]). Bromieren von Salicylsäure in Lösung von H_2SO_4 + Essigsäure[21]). Beim

---

[1]) Hasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2190 [1883].
[2]) Peratoner u. Condorelli, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 212 [1898].
[3]) Schmitt, Jahresber. d. Chemie **1864**, 385. — Beilstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 816 [1875].
[4]) van Waweren, Archiv d. Pharmazie **235**, 567 [1897].
[5]) Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, D. R. P. 89 596. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 156.
[6]) Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1227 [1878].
[7]) Varnholt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 22 [1887].
[8]) Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1227 [1878].
[9]) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **29**, I, 343 [1899].
[10]) Curatolo, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 154 [1898].
[11]) Peratoner u. Condorelli, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 211 [1898].
[12]) Lössner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 429 [1876].
[13]) Torugi, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 487 [1900].
[14]) Lassar, Cohn u. Schultze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3294 [1905].
[15]) Martini, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 63 [1899].
[16]) Hecht, Amer. Chem. Journ. **12**, 505 [1890].
[17]) Zincke, Annalen d. Chemie **261**, 253 [1891].
[18]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 222 [1887]. — Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, D. R. P. 82 596. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 156.
[19]) Lellmann u. Grothmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2725 [1884]. — Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3695 [1909].
[20]) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 275 [1869].
[21]) Hewitt, Kenner u. Silk, Proc. Chem. Soc. London **20**, 125 [1904].

Eintragen von Salicylsäure in kalte Schwefelkohlenstofflösung von Brom[1]). Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 164—165°[2]). Schmelzp. 161°[3]). Mit $FeCl_3$ violette Färbung. $Ba \cdot (C_7H_4O_3Br)_2 + 3\,H_2O$. — $Pb \cdot (C_7H_4O_3Br)_2$. — $Pb \cdot C_7H_3O_3Br$. — $Cu(C_7H_4O_3Br)_2$, hellgrüner Niederschlag. $Ag \cdot C_7H_4O_3Br$.

Methylester $C_8H_7O_3Br = (OH)^2 \cdot C_6H_3Br^5 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 264—266°[4]). — Phenylester, Dichlorsalol $C_{13}H_9O_3Br = (OH)^2 \cdot C_6H_3Br^5 \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 112°[5]). — Amid $C_7H_6O_2BrN = (OH)^2 \cdot C_6H_3Br^5 \cdot (CONH_2)^1$. Schmelzp. 232°. — Methyläther-5-Bromsalicylsäure $C_8H_7O_3Br = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_3Br^5 \cdot (COOH)^1$. Schmelzp. 119°[4]). $FeCl_3$ färbt nicht. — $Mg(C_8H_6O_3Br)_2$, leicht löslich in Wasser. — $Ca \cdot (C_8H_6O_3Br)_2 + H_2O$. — Äthyläther-5-Bromsalicylsäure $C_9H_9O_3Br = (C_2H_5O)^2 \cdot C_6H_3Br^5 \cdot (COOH)^1$. Schmelzp. 130 bis 131°[4])[5]). $Ca(C_9H_8O_3Br)_2 + 2\,H_2O$. — $Ba(C_9H_8O_3Br)_2 + 4\,H_2O$.

3, 5-Dibromsalicylsäure $C_7H_4O_3Br_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Durch Bromieren von Salicylsäure[6]). Bromieren bei Gegenwart von Jod[7]). Essigsaure Lösung von Salicylsäure mit Brom in Eisessig versetzen[8]). Schmelzp. 223°[8]). Schmelzp. 218—219°[1]). Schmelzpunkt 221°[7]). Zerfällt beim Erhitzen in Di- und Tribromphenol.

$Ba(C_7H_3O_3Br_2)_2 + 4\,H_2O$. — $Pb \cdot C_7H_2O_3Br_2$, unlöslich.

Methylester $C_8H_6O_3Br_2 = (OH)^1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 148—149°. — Äthylester $C_9H_8O_3Br_2 = (OH)^1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 100—101°[9]). — Phenylester $C_{13}H_8O_3Br_2 = (OH)^1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 128°[10]). — p-Bromphenylester, Tribromsalol $C_{13}H_7O_3Br_3 = (OH)^2 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot COOC_6H_4Br$. Salol in die achtfache Menge eiskalten Broms eintragen[11]). In die Schmelze von 3,5-Dibromsalicylsäure und p-Bromphenol Phosphoroxychlorid tropfen lassen[12]). Schmelzp. 195° auf Eisessig, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Alkalien spalten in die Komponenten. Wird durch alkalische Pankreatinlösung gespalten. Von Ratten und Kaninchen wird es gespalten und die Komponenten werden ausgeschieden. Für Kaninchen ungiftig, Zunahme der Ätherschwefelsäuren[13]). — Chlorid $C_7H_3O_2ClBr_2 = (OH)^1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (COCl)^1$. Schmelzp. 87°[14]). — Nitril $C_7H_3OBr_2N = (OH)^1 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot CN$. Schmelzp. 167—168°[15]).

Tribromsalicylsäurephenylester $C_{13}H_7O_3Br_3 = OH \cdot C_6HBr_3 \cdot COOC_6H_5$. Beim Erhitzen von Salol mit Brom und etwas Jod auf 120°. Schmelzp. 192°[16]).

Jodsalicylsäuren $C_7H_5O_3J = OH \cdot C_6H_3J \cdot COOH$.

3-Jodsalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3J^3 \cdot (COOH)^1$. Durch Kochen von Salicylsäure mit Jod und Alkohol[17]), durch Wasser von der mitentstehenden 5-Jodsalicylsäure getrennt. Schmelzp. 198°. Schmelzp. 199,5°[11]), leicht löslich in Wasser. $Ba(C_7H_4O_3J)_2 + 3\frac{1}{2}\,H_2O$.

5-Jodsalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3J^5 \cdot (COOH)^1$. Salicylsäure mit Jod und Kalilauge behandeln[18]). Aus Nitrosalicylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Jod[19]). Durch Spaltung der Zuckerjodsalicylsäure[20]). Schmelzp. 197°, fast unlöslich in Wasser. Zerfällt

---

[1]) Hübner u. Heinzerling, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 709. — Hand, Annalen d. Chemie **234**, 133 [1886].

[2]) van Waweren, Archiv d. Pharmazie **235**, 568 [1897].

[3]) Lassar, Cohn u. Schultze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3294 [1905].

[4]) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **16**, 405 [1880].

[5]) Dierbach, Annalen d. Chemie **233**, 123 [1893]. — Kostanecki u. Oppelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 245 [1896].

[6]) Rollwage, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1707 [1877].

[7]) Robertson, Journ. Chem. Soc. London **81**, 1475 [1903].

[8]) Lellmann u. Grothmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2725 [1884]. — Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3695 [1909].

[9]) Freer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **47**, 241 [1893].

[10]) Eckenroth u. Wolf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1643 [1893].

[11]) Rosenberg, D. R. P. 94 284.— Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1187.

[12]) Rosenberg, D. R. P. 96 105; Chem. Centralbl. **1898**, I, 1251.

[13]) Fajans, Archiv f. Hyg. **20**, 384 [1894].

[14]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 222 [1897].

[15]) Auvers u. Walker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3042 [1898].

[16]) Kauschke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 212 [1895].

[17]) Miller, Annalen d. Chemie **220**, 125 [1883].

[18]) Lautemann, Annalen d. Chemie **120**, 302 [1861].

[19]) Goldberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 368 [1879]. — Hübner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1347 [1879].

[20]) van Waweren, Archiv d. Pharmazie **235**, 569 [1897].

beim Erhitzen in Jodphenol und Kohlensäure. Mit $FeCl_3$ violette Färbung. Molekularverbrennungswärme 706,5 Cal.[1]).

$Na \cdot C_7H_4O_3J$. — $Mg \cdot (C_7H_4O_3J)_2 + 6\,H_2O$. — $Ca(C_7H_4O_3J)_2 + 6\,H_2O$, sehr leicht löslich. — $Ba \cdot (C_7H_4O_3J)_2$. — $Pb(C_7H_4O_3J)_2$, unlöslich in Wasser.

3,5-Dijodsalicylsäure $C_7H_4O_3J_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2J_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Beim Erwärmen von Silbersalicylat mit Jod[2]). In eine alkoholische Lösung von Salicylsäure Jod und Quecksilberoxyd eintragen[3]). Schmelzp. 220—230° unter Zersetzung[4]). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Mit $FeCl_3$ violette Färbung. Wirkt analgetisch, antiseptisch.

$NH_4 \cdot C_7H_3O_3J_2 + \frac{1}{2}\,H_2O$. — $Na \cdot C_7H_3O_3J_2 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$, weit schwerer löslich als monojodsalicylsaures Natrium. — $K \cdot C_7H_3O_3J_2 + \frac{1}{2}\,H_2O$, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3O_3J_2)_2 + 3\,H_2O$. — $Ba \cdot C_7H_2O_3J_2 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$.

Methylester, Sanoform $C_8H_6O_3J_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2J_2^{3,5} \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 110°[5]). — Äthylester $C_9H_8O_3J_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2J_2^{3,5} \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 132°. Ungiftiger, geruchloser Jodoformersatz[5]). — Chlorid $C_7H_3O_2ClJ_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2J_2^{3,5} \cdot (COCl)^1$. Schmelzpunkt 67—68°[6]).

Nitrosalicylsäure $C_7H_5O_5N = OH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COOH$.

3-Nitrosalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^3(COOH)^1 + H_2O$. Beim Behandeln von Salicylsäure mit kalter, starker Salpetersäure[7]). Eine angewärmte Lösung von Salicylsäure und Natriumnitrit mit konz. H_2SO_4 behandeln[8]). Nadeln. Schmelzp. 125°; wasserfrei, Schmelzp. 144°. Schwer löslich in Wasser[9]), leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Mit $FeCl_3$ blutrote Färbung. Konz. H_2SO_4 zerstört in der Wärme. Zerfällt mit Kalk erhitzt in o-Nitrophenol und Kohlensäure.

$Na \cdot C_7H_4O_5N$. — $K \cdot C_7H_4O_5N$. — $Mg \cdot C_7H_3O_5N + 2\,H_2O$, wenig löslich in Wasser. — $Sr \cdot (C_7H_7O_5N)_2$. — $Ba \cdot (C_7H_4O_5N)_2$, goldgelb, sehr schwer löslich, zum Unterschied vom Ba-Salz der 5-Nitrosäure. — $Ba \cdot C_7H_3O_5N + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, blutrote Nadeln, sehr schwer löslich. — $Pb \cdot C_7H_3O_5N$, gelber, fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag \cdot C_7H_4O_5N$, leicht löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_9H_9O_5N = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^3 \cdot (COOC_2H_5)^1$, beim Einleiten von N_2O_3 in ätherische Lösung von Gaultheriaöl[10]). Schmelzp. 118°. — Phenylester $C_{13}H_9O_5N = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^3 \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 101°[11]). — Amid $C_7H_6O_4N_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^3 \cdot CO \cdot NH_2)^1$. Schmelzp. 145—146°.

5-Nitrosalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3(NO)^5 \cdot (COOH)^1$. Beim Nitrieren von Salicylsäure[12]). Durch Erhitzen von p-Nitrophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge[13]). Durch Kochen von diazotierter 5-Nitro-2-Aminobenzoesäure mit Wasser[14]). Aus Cumaron mittels konz. HNO_3 neben Nitrocumaron[15]). Gemisch von HNO_3 (44° Bé) und konz. H_2SO_4 wird in eine Lösung von Salicylsäure in konz. H_2SO_4 bei 0° portionsweise eingetragen, der Krystallbrei wird mit Wasser ausgekocht und filtriert. Es bleibt fast reine 5-Nitrosäure[16]). Schmelzp. 230°. Rauchende H_2SO_4 zerstört sie völlig. In kaltem Wasser schwer, in heißem

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1099 [1900].

[2]) Birnbaum u. Reinherz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 459 [1882].

[3]) Weselski, Annalen d. Chemie **174**, 103 [1874].

[4]) Demole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1439 [1874].

[5]) Gallinek u. Courant, D. R. P. 94 097. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1104.

[6]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 222 [1897]; D. R. P. 92 537. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 157.

[7]) Hübner, Annalen d. Chemie **195**, 31 [1879]. — Schaumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1346 [1879]. — Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3239 [1900].

[8]) Deninger, Journ. f. prakt. Chemie [2] **42**, 551 [1890].

[9]) Schiff u. Masino, Annalen d. Chemie **198**, 265 [1879].

[10]) Zacharias, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 434 [1891].

[11]) Knebel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 381 [1891]. — v. Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 43 713. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 136.

[12]) Hübner, Annalen d. Chemie **195**, 31 [1879]. — Schiff u. Massino, Annalen d. Chemie **198**, 258 [1879].

[13]) Hasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2188 [1877].

[14]) Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1098 [1897].

[15]) Störmer u. Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2094 [1897].

[16]) Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3239 [1900].

Wasser leichter löslich, leicht löslich in Alkohol. Elektrisches Leitungsvermögen[1]). Die wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ blutrot. Kochen mit HNO_3 liefert Pikrinsäure, Erhitzen mit Kalk p-Nitrophenol und Kohlensäure.

$NH_4 \cdot C_7H_4O_5N$[2]). — $K \cdot C_7H_4O_5N$. — $Mg \cdot C_7H_3O_5N + 4\,H_2O$. Citronengelbe, lösliche Nadeln. — $Ca \cdot (C_7H_4O_5N) + 6\,H_2O$, leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ca \cdot C_7H_3O_5N + 2\,H_2O$[3]). — $Sr \cdot (C_7H_4O_5N) + 5\frac{1}{2}\,H_2O$. — $Ba \cdot (C_7H_4O_5N) + 4\,H_2O$[4]), leicht löslich in Wasser. — $Ba \cdot C_7H_3O_5N + 2\,H_2O$[3]). — $Bi(C_7H_4O_5N)_3 + 2\,H_2O$[5]). — $Bi(OH)C_7H_3O_5N + H_2O$. — $Ag \cdot C_7H_4O_5N$.

Äthylester $C_9H_9O_5N = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^5 \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 96°[6]). Leicht löslich in Alkohol. — $Na \cdot C_9H_8O_5N$[7]). — Phenylester $C_{13}H_9O_5N = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^5 \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 150—151°[8]). Amid $C_7H_6O_4N_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NO_2)^5 \cdot (CONH_2)^1$. Schmelzp. 225°[2]). — $K \cdot C_7H_5O_4N_2 + H_2O$, rote Nadeln. — $Ca \cdot (C_7H_5O_4N_2) + 4\,H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser.

6-Nitrosalicylsäure.

Nitril $C_7H_4O_3N(OH)^1 = C_6H_3(NO_2)^6 \cdot (CN)^1$. Schmelzp. 207—208°[9]).

Nitril der Methyläthersäure $C_8H_6O_3N_2 = (OH)^1 \cdot C_6H_3(NO_2)^6 \cdot (CN)^1$. Schmelzp. 171°[10])

3,5-Nitrosalicylsäure $C_7H_4O_7N_2 = (OH)^1 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Eiskalte Salpetersäurelösung von Salicylsäure wird in Eiswasser gegossen und nach 24 Stunden filtriert. 3- oder 5-Nitrosäure löst man in rauchender HNO_3 und fällt mit Wasser[11]). Schmelzp. 173°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. $FeCl_3$ färbt blutrot. Erhitzen mit Wasser auf 200° spaltet in 2,4-Dinitrophenol und Kohlensäure[12]). — $NH_4 \cdot C_7H_3O_7N_2$[13]), schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na \cdot C_7H_3O_7N_2$[14]). $K \cdot C_7H_3O_7N_2$, gelbe schwer lösliche Nadeln. — $K_2 \cdot C_7H_2O_7N_2 + H_2O$, dunkelrote Nadeln, leicht löslich. — $Ca \cdot C_7H_2O_7N_2 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$. — $Ba \cdot (C_7H_3O_7N_2)$. — $Ba \cdot C_7H_2O_7N_2 + 3\,H_2O$. — $Pb \cdot C_7H_2O_7N_2 + 3\,H_2O$. — $Ag \cdot C_7H_3O_7N_2$.

Methylester $C_8H_6O_7N_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,5} \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 127 bis 128°[15]). — $NH_4 \cdot C_8H_5O_7N_2$. — Phenylester $C_{13}H_8O_7N_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,5} \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 183°[16]). — Chlorid $C_7H_3O_6N_2Cl = (OH)^2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,5} \cdot (COCl)^1$. Schmelzpunkt 69—70°[17]).

Aminosalicylsäure $C_7H_7O_3N = OH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot COOH$.

3-Aminosalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3(NH_2)^3 \cdot (COOH)^1$.

3-Nitrosäure wird in saurer Lösung mit Sn + HCl reduziert[18]). Schmelzp. 235° unter Zersetzung. Reduzierte Fehlingsche Lösung und $AgNO_3$. Verwendung in der Farbenchemie und Photographie. Wird als Uramidosalicylsäure beim Hund ausgeschieden.

Methylester $C_8H_9O_3N = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NH_2)^3 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 90°[19]).

3-Ureidosalicylsäure $C_8H_8O_4N_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot NH_2)^3 \cdot (COOH)^1$. Schmelzpunkt 215° unter Zersetzung[18]).

4-Aminosalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3(NH_2)^4 \cdot (COOH)^1$, rötlichbraunes Krystallpulver[20]).

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 260 [1890].

[2]) Hübner, Annalen d. Chemie **195**, 31 [1879]. — Schiff u. Massino, Annalen d. Chemie **198**, 258 [1879].

[3]) Tassinari, Jahresber. d. Chemie **1855**, 487.

[4]) Hübner, Annalen d. Chemie **210**, 344 [1880].

[5]) Causse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1186 [1894].

[6]) Smith u. Knerr, Amer. Chem. Journ. **8**, 99 [1896].

[7]) Thieme, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 469 [1891].

[8]) Knebel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 379 [1891]. — v. Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 43 713. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 136.

[9]) Anvers u. Walker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3043 [1898].

[10]) Lobry, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 212 [1883].

[11]) Hübner, Annalen d. Chemie **195**, 45 [1879].

[12]) Hübner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1345 [1879].

[13]) Cahours, Annalen d. Chemie **69**, 230 [1869].

[14]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **78**, 8 [1851].

[15]) Salkowski, Annalen d. Chemie **173**, 43 [1874].

[16]) Knebel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 383 [1891].

[17]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 222 [1897].

[18]) Zahn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 532 [1900].

[19]) Einhorn u. Pfyl, Annalen d. Chemie **311**, 42 [1900]. — Einhorn u. Heinz, Chem. Centralbl. **1897**, II, 672.

[20]) Seidel u. Bittner, Monatshefte f. Chemie **23**, 415 [1902].

5-Aminosalicylsäure $(OH)^2 \cdot C_6H_3(NH_2)^5 \cdot (COOH)^1$. Durch Reduktion der 5-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure[1]). Aus m-Nitrobenzoesäure bei der Elektrolyse in konz. H_2SO_4[2]) und durch Behandeln mit Zinkstaub in konz. H_2SO_4 bei 50—60°[3]). Durch Reduktion der Benzolazosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure[4]). Quantitative Ausbeute: aus dem Azoderivat durch Reduktion[5]). Weiße Krystallmasse ohne Schmelzpunkt, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. $FeCl_3$ färbt kirschrot. Trockne Destillation spaltet in 4-Aminophenol und Kohlensäure[6]). Verwendung in der Farbenchemie. Beim Hund gänzlich indifferent, wird als Uramidosalicylsäure ausgeschieden[7]). Die Salze sind nur trocken beständig[6]).

$C_7H_7O_3N \cdot HCl$, leicht löslich. — $C_7H_7O_3N \cdot HJ$. — $(C_7H_7O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. — $Mg \cdot (C_7H_6O_3N)_2 + 8\,H_2O$. — $Ca(C_7H_6O_3N) + 5\frac{1}{2}\,H_2O$. — $Ba \cdot (C_7H_6O_3N)_2 + 4\,H_2O$, sehr leicht löslich. — $Zn \cdot (C_7H_6O_3N) + 10\,H_2O$.

Methylester $C_8H_9O_3N = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NH_2)^5 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 96°[8]). — Äthylester $C_9H_{11}O_3N = (OH)^2 \cdot C_6H_3(NH_2)^5 \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 145°[9]).

5-Ureidosalicylsäure $C_8H_8O_4N_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_3 \cdot (NH \cdot CO \cdot NH_2)^5 \cdot (COOH)^1$. Kleine Blättchen[10]).

5-Diäthylglycylaminosalicylsäuremethylester, Nirvanin $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (OH)^2 \cdot C_6H_4 \cdot [NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]^5 \cdot (COOCH_3)$. Aus 5-Chloracetaminosalicylsäureester und Diäthylamin[11]). Gelblich gefärbtes Öl. — $C_{14}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$. Schmelzp. 185°. Wirkt anästhesierend. — $(C_{14}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Thiosalicylsäure $C_7H_6O_2S = SH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Durch Reduktion von Benzoesulfinsäure mit Zinkstaub und Salzsäure[12]). Aus Rhodanbenzoesäure mit Schwefelnatrium[13]). Schwefelgelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp. 163—164°. Sublimierbar. Vorkommen von zwei Modifikationen, farblos und gelb[14]). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. $FeCl_3$ färbt blau, oxydiert leicht zu Dithiosalicylsäure. Konz. H_2SO_4 löst heiß carminrot. Kaliumpermanganat oxydiert in alkalischer Lösung zu o-Sulfinbenzoesäure. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich, die Metallsalze amorph. — Methylester $C_8H_8O_2S = SH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Öl. Schmelzpunkt 252°.

Phenylthiosalicylsäure $C_{13}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus o-chlorbenzoesaurem Kalium, Natriumthiophenylat und Cu-Pulver. Schmelzp. 166—167°. Löslich in konz. H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz[15]).

Oxyphenylcarbithiosäure $C_7H_6OS_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot SH$. Aus Salicylaldehyd mit Wasserstoffpersulfiden und Kondensationsmitteln. Schmelzp. 46—50°. Orangegelbe Masse[16]).

Dithiosalicylsäure $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HOOC \cdot C_6H_4 \cdot S{-}S \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Durch Oxydation der alkalischen Lösung von Thiosalicylsäure[17]). Aus Benzoesulfinsäure durch Reduktion mit Chlorzinn und Salzsäure[12]). Schmelzp. 289°. Unlöslich in Wasser. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht o-Sulfobenzoesäure.

$(NH_4)_2 \cdot C_{14}H_8O_4S_2 + H_2O$. — $Ca \cdot C_{14}H_8O_4S_2 + 3\,H_2O$.

[1]) Beilstein, Annalen d. Chemie **130**, 243 [1864].
[2]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1850 [1893]. — D. R. P. 77 806. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 54.
[3]) Höchster Farbwerke, D. R. P. 96 853; Chem. Centralbl. **1898**, II, 160.
[4]) A. Fischer u. Schaar-Rosenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 81 [1899].
[5]) Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **36**, II, 87 [1906].
[6]) Schmitt, Jahresber. d. Chemie **1864**, 423.
[7]) Pruszynski, Gazeta Lekarska **1889**, 972, 992.
[8]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1934 [1894]; D. R. P. 79 865. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 56.
[9]) Herre, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 598 [1895].
[10]) Grieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 47 [1869].
[11]) Einhorn u. Oppenheimer, Annalen d. Chemie **311**, 176 [1900]; D. R. P. 106 502; Chem. Centralbl. **1900**, I, 883. — Einhorn, D. R. P. 108 027; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1115.
[12]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1149 [1899].
[13]) Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1060 [1906].
[14]) Hinsberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 651 [1910].
[15]) Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4526 [1894].
[16]) Bloch u. Höhn, D. R. P. 214 888; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1781.
[17]) List u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1669 [1898].

Salicylthioamid C_7H_7ONS. — $OH \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$. Beim Schmelzen von Salicylamid mit Phosphorpentasulfid[1]). Schmelzp. 117—118°.

Salicylschwefelsäure $C_7H_6O_6S$ $OH \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Durch Eintragen von Kaliumpyrosulfat in gelöstes Kaliumsalicylat[2]).

$K_2 \cdot C_7H_4O_6S$, aus Harn nach Salicylsäureeinnahme isoliert[3]).

5-Sulfosalicylsäure $C_7H_6O_6S = (OH)^2 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_3H)^5 \cdot (COOH)^1$. Aus Salicylsäure mit Schwefelsäureanhydrid[4]). Aus Salol durch heiße konz. H_2SO_4[5]). Durch Erwärmen von Salicylsäure mit konz. H_2SO_4[6]). Sehr wertvolles Reagens auf Eiweiß[7]). Keine antiputriden Eigenschaften[8]). Schmelzp. 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung.

$Na \cdot C_7H_5O_6S + 2\,H_2O$. — $Na_2 \cdot C_7H_4O_6S + 3\,H_2O$. — $K \cdot C_7H_5O_6S \cdot 2\,H_2O$. — $K_2 \cdot C_7H_4O_6S + 2\,H_2O$. — $KNa \cdot C_7H_4O_6S + 4\,H_2O$. — $K \cdot C_7H_5O_6S + HF$[9]). — $K \cdot C_7H_5O_6S + 2\,HF$. — $Rb \cdot C_7H_5O_6S + HFl$. — $Mg \cdot C_7H_4O_6S + 3\,H_2O$. — $Ca \cdot C_7H_4O_6S + H_2O$. — $Ba \cdot (C_7H_5O_6S)_2 + 4\,H_2O$, leicht löslich in Wasser. — $Ba \cdot C_7H_4O_6S + 3\,H_2O$[10]). — $Cd \cdot C_7H_4O_6S + 8\,H_2O$. — $Pb \cdot C_7H_4O_6S$. — $Cu \cdot C_7H_4O_6S$, leicht löslich in Wasser. — $Cu \cdot C_7H_4O_6S + Cu(OH)_2 + H_2O$, unlöslich in Wasser. — $Ag_2 \cdot C_7H_4O_6S + H_2O$.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6S = (OH)^2 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot OC_2H_5)^5 \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 56°. — Diphenylester $C_{19}H_{14}O_6S$ $(OH)^2 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot OC_6H_5)^5 \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 171 bis 172°[11]). — Diguajacolester $C_{21}H_{18}O_8S = (OH)^2 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_2 \cdot OC_6H_4 \cdot OCH_3)^5 \cdot (COOC_6H_4 \cdot OCH_3)^1$. Schmelzp. 112—113°[11]).

Disulfosalicylsäure $C_7H_6O_9S_2 + 4\,H_2O = OH \cdot C_6H_2(SO_3H)_2 \cdot COOH + 4\,H_2O$. Beim Erhitzen von Salicylsäure und überschüssigem SO_3HCl[10]). Schmelzp. 80°; wasserfrei Schmelzp. 145—146°. Mit $FeCl_3$ weinrot.

$Na_3 \cdot C_7H_3O_9S_2$. — $Ca_3 \cdot (C_7H_3O_9S_2)_2 + 12\,H_2O$, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3 \cdot (C_7H_3O_9S_2)_2 + 6\frac{1}{2}\,H_2O$. — $Cu_3 \cdot (C_7H_3O_9S_2)_2 + 12\,H_2O$, leicht löslich in Wasser.

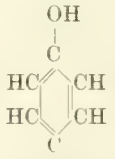
Salicylarsinsäure $C_7H_7O_6As = (OH)^2 \cdot C_6H_3[AsO \cdot (OH)_2]^5 \cdot (COOH)^1$. Aus Anthranilarsinsäure durch Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung durch Kochen[12]). Zersetzt sich oberhalb 325°.

p-Oxybenzoesäure[13])

Mol.-Gewicht 138,06.

Zusammensetzung: 60,84% C, 4,39% H, 34,76% O.

$$C_7H_6O_3 + H_2O = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOH + H_2O.$$



1) Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2770 [1889.

2) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1914 [1878].

3) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 335 [1878/79].

4) Mendius, Annalen d. Chemie **103**, 45 [1857].

5) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 545 [1900].

6) Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3238 [1900].

7) Bernhard Vas, Jahresber. d. Tierchemie **21**, 10 [1891]. — Praum, Deutsche med. Wochenschrift **1901**, 220. — Roch, Pharmaz. Centralhalle **42**, 393 [1901].

8) J. Neumann, Diss. Erlangen 1891.

9) Weinland u. Kapeller, Annalen d. Chemie **315**, 372 [1901].

10) Pisanella, Gazzetta chimica ital. **18**, 352 [1888].

11) Cohn, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 546 [1900].

12) Oscar Adler u. Rudolf Adler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 933 [1908]. — D. R. P. 215 251; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1709. — Kahn u. Benda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3859 [1908].

13) Die m-Oxybenzoesäure kommt in der Natur nicht vor. Nach dem Verfüttern erscheint im Hundeharn m-Oxybenzursäure $C_9H_9O_4N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Baumann und Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 260 [1877].

Vorkommen: In den Schoten von Bignonia Catalpa[1]), daher auch Catalpinsäure genannt. Im Pferdeharn gelegentlich gefunden[2]).

Bildung: Beim Schmelzen verschiedener Harze mit Kali[3]), aus p-Aminobenzoesäure mit salpetriger Säure[4]), durch Erhitzen der Anissäure mit HJ[5]), aus p-Sulfobenzoesäure durch Kalischmelze, aus p-Kresol durch Oxydation[6]).

Darstellung: Salicylsaures Kalium (resp. Phenolkalium und Kohlensäure) wird im Autoklaven auf 180° oder höher erhitzt[7]).

Physiologische Eigenschaften: Die Säure wirkt nur schwach antiseptisch[8]). Durch Pankreasextrakt wird sie gespalten in Phenol und Kohlensäure[9]). Die Ätherschwefelsäuren im Harn sind beim Menschen und beim Hund vermehrt[10]). Der Ort der Ätherschwefelsäurebildung ist unbekannt. Sie findet sich nach Eingaben per os im Harn teils als solche unverändert, teils als p-Oxybenzursäure[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 213—214°[12]), monokline Prismen, bei 100° entweicht Krystallwasser. Spez. Gew. 1,468 bei 4°[13]), 1,495[14]). Elektrisches Leitungsvermögen[15]), molekulare Verbrennungswärme 725,9 Cal.[16]). Lösungswärme der wasserfreien Säure — 5,580 Cal. Neutralisationswärme[17]), Bildungswärme[17]). Löst sich in 580 T. Wasser bei 0°[18]), in 126 T. bei 15°[19]). 100 g Wasser lösen bei 20,9° 0,492 g, 100 g Benzol bei 11° 0,00197 g, 100 ccm Aceton bei 23° 22,7 g, 100 ccm Äther bei 17° 9,43 g. Wenig löslich in Chloroform und dadurch von Salicylsäure zu unterscheiden und zu trennen, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, zum Unterschied von Benzoesäure. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff[20]), Geschwindigkeit der Esterbildung[21]). $FeCl_3$ gibt gelben amorphen Niederschlag. Rasches Erhitzen spaltet in Phenol und Kohlensäure. Bei 300—350° destillieren Wasser, Phenol, unveränderte Säure und Anhydride. Die Salze mit organischen Basen zerfallen bei der Destillation[22]). Glühen mit Bariumhydroxyd gibt Anisol und Kohlensäure. Bromwasser zerlegt in Tribromphenol und Kohlensäure. Wird in Eisessiglösung durch Brom in 3-Brom-4-Oxybenzoesäure übergeführt[23]). Mit Hydroxylamin geben die Ester keine Hydroxamsäure, im Gegensatz zu Salicylsäure.

$NH_4 \cdot C_7H_5O_3 + H_2O$. $Na \cdot C_7H_5O_3 + 5\,H_2O$[24]), zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° glatt in das Dinatriumsalz, Phenol und Kohlensäure; im Kohlensäurestrom bei 280—295° entsteht Salicylsäure[25]). $K \cdot C_7H_5O_3 + 5\,H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 4\,H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba \cdot (C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. — $Ba \cdot C_7H_4O_3$[26]). — $Zn \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 8\,H_2O$.

[1]) Sardo, Gazzetta chimica ital. **14**, 134 [1882]. — Piutti u. Comanducci, Boll. Chim. Farm. **41**, 329 [1902].

[2]) Jaffé, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol., Suppl. **1908**; Festschrift für O. Schmiedeberg 299 (302 Anm.).

[3]) Barth u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **134**, 274 [1865]; 139, 78 [1866].

[4]) G. Fischer, Annalen d. Chemie **127**, 145 [1863].

[5]) Saytzew, Annalen d. Chemie **127**, 129 [1863].

[6]) Heymann u. Koenigs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 705 [1886].

[7]) Hartmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **16**, 36 [1877]. — v. Heyden Nachf., D. R. P. 48 356. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 132.

[8]) Duggan, Amer. Chem. Journ. **7**, 62 [1885].

[9]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 60 [1886].

[10]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 244 [1886].

[11]) Maly u. Löbisch, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **15**, II, 39 [1872]. — Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 23 [1890].

[12]) Negri, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 65 [1896].

[13]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1612 [1879].

[14]) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 3 [1886].

[15]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 247 [1889].

[16]) Stohmann, Kleber u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 130 [1889].

[17]) Berthelot u. Werner, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 150 [1866]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 249 [1898]. — Massol, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 180 [1901].

[18]) Ost, Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 232 [1878].

[19]) Saytzew, Annalen d. Chemie **127**, 131 [1863].

[20]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 288 [1898].

[21]) Kellas, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 221 [1898].

[22]) Kupferberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **16**, 245 [1877].

[23]) Hähle, D. R. P. 60 637. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 846.

[24]) Massol, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 250 [1898].

[25]) Kupferberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **16**, 425 [1877].

[26]) Barth, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 646.

— $Cd \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 4\,H_2O$. — $Pb \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 2\,H_2O$. — $Bi(C_7H_5O_3)_3$. — $Cu \cdot (C_7H_5O_3)_2 + 6\,H_2O$. — $Ag \cdot C_7H_5O_3 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$.

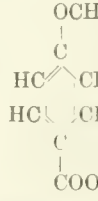
Methylester $C_8H_8O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 131°[1]); Siedep. 270—280° unter Zersetzung[2]). Kryoskopisches Verhalten[3]). — Äthylester $C_9H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 297—298°[4]). — Phenylester $C_{13}H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$. Schmelzp. 176°[5]). — Guajacolester $C_{14}H_{12}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Schmelzpunkt 143°[6]). — Kreosolester $C_{15}H_{14}O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_7H_6 \cdot OCH_3$. Schmelzpunkt 170°[6]).

Anissäure, Methyläther-p-Oxybenzoesäure.

Mol.-Gewicht 150,08.

Zusammensetzung: 62,63% C, 5,38% H, 31,99% O.

$$C_8H_8O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$



Vorkommen: In ätherischen Ölen, in denen sich Anethol bzw. Anisaldehyd befindet, z. B. im Öl von Magnoliagewächsen und Umbilliferen.

Bildung: Bei Oxydation von Anethol[7]), von Fenchelöl, Anisöl[8]), von Esdragonöl[9]), von Chicarot[10]). Aus p-Oxybenzoesäure mit Jodmethyl[11]), durch Oxydation des p-Kresolmethyläthers[12]). Aus p-Diazobenzoesäure und Holzgeist[13]).

Darstellung: Anisöl wird in eine Lösung von Kaliumbichromat und H_2SO_4 gegossen, die gefällte Anissäure mit Ammoniak aufgenommen und mit Salzsäure gefällt[14]).

Physiologische Eigenschaften; Die Anissäure ist von schwach antiseptischer Wirkung. Sie passiert den Hundeorganismus unverändert, im Menschenharn wird sie als solche und als Anisursäure ausgeschieden[15]). Erscheint nach Anetholfütterung im Harn.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 184,2°[16]), Siedep. 275—280°[17]). Monokline Prismen oder Nadeln[18]). Spez. Gew. 1,364—1,385 bei 4°[19]). Lösungs- und Neutralisationswärme[20]). molekulare Verbrennungswärme 895,2 Cal.[21]). Elektrisches Lei-

[1]) Ladenburg u. Fitz, Annalen d. Chemie **141**, 250 [1867].
[2]) Hössle, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 502 [1893].
[3]) Auvers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 300 [1899]; **32**, 46 [1900].
[4]) Graebe, Annalen d. Chemie **139**, 146 [1866].
[5]) v. Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 46 756. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 138.
[6]) v. Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 57 941, — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 831.
[7]) Cahours, Annalen d. Chemie **41**, 56 [1842].
[8]) Hempel, Annalen d. Chemie **58**, 104 [1846].
[9]) Laurent, Annalen d. Chemie **44**, 313 [1842].
[10]) Erdmann, Jahresber. d. Chemie **1857**, 488.
[11]) Ladenburg, Annalen d. Chemie **141**, 241 [1867].
[12]) Körner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 326.
[13]) Weida, Amer. Chem. Journ. **19**, 556 [1897].
[14]) Ladenburg u. Fitz, Annalen d. Chemie **141**, 248 [1867].
[15]) Schultzen u. Graebe, Dubois' Archiv **1867**, 168. — Giacosa, Annali di chim. e di farmac. 4. Ser. **3**, 273 [1886]. — Kühling, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1888**, Nr. 27.
[16]) Oppenheim u. Pfaff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 893 [1875].
[17]) Persoz, Annalen d. Chemie **44**, 311 [1842].
[18]) Mügge, Jahresber. d. Chemie **1879**, 683; **1880**, 375.
[19]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1612 [1879].
[20]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 180 [1866].
[21]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 390 [1894].

tungsvermögen[1]). Löslich in 2500 T Wasser von 18°[2]), 1 l Wasser löst bei 19° 0,27 g[3]). Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren spaltet in p-Oxybenzoesäure und Halogenalkyl[4]). Glühen mit Bariumoxyd gibt Anisol und Kohlensäure, Schmelzen mit Kali p-Oxybenzoesäure.

$NH_4 \cdot C_8H_7O_3$[5]). — $Na \cdot C_8H_7O_3 + 5\,H_2O$ — $K \cdot C_8H_7O_3$. — $Mg(C_8H_7O_3)_2 + 4\,H_2O$. — $Ca(C_8H_7O_3) + H_2O$. — $Ba(C_8H_7O_3)$, wenig löslich in Wasser. — $Zn(C_8H_7O_3) + 3\,H_2O$. — $Pb(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$. — $Pb(C_8H_7O_3)_2 + P(OH)_2$. — $Cr(C_8H_7O_3)_2 + Cr(OH)_3$. — $Cu(C_8H_7O_3) + 3\,H_2O$, unlösliche himmelblaue Tafeln[6]). — $OH \cdot Cu(C_8H_7O_3)$. — $Ag \cdot C_8H_7O_3$.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 45—46°[7]), Siedep. 255°[8]).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 7°, Siedep. 269—270°[9]).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$. Schmelzp. 75—76°[10]).

Anisdichlorhydrin $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. Schmelzp. 81°[11]).

Glycerintrianisin $C_{27}H_{26}O_9 = (CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COO)_3C_3H_5$. Schmelzp. 103,5°[12]).

Nitril $C_8H_7ON = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CN$. Aus dem Amid mit Phosphorpentachlorid[13]), durch Sieden von Anissäure mit Rhodanblei[14]), beim Kochen von p-Methoxyphenylglyoxylsäure mit Hydroxylamin[15]), beim Erwärmen von Anisol mit Bromcyan[16]). Schmelzp. 61—62°, Siedep.$_{765}$ = 256—257°[17]). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. Aus Anissäure und Phosphorpentachlorid[18]). Nadeln. Schmelzp. 22°, Siedep.$_{14}$ = 145°.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. Schmelzp. 99°[19]).

Amid $C_8H_9O_2N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$. Aus dem Chlorid mittels Ammoniak[20]). Schmelzp. 162—163°[21]), Siedep. 295°[22]).

p-Methoxybenzursäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Glycinsilber und Anisylchlorid[23]). Im Harn nach Eingabe von Anissäure[24]). Blättrige Krystallmasse, wenig löslich in Wasser. Wärmewerte[25]). $Ca \cdot (C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 3\,H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser.

Anishydroxamsäure $C_8H_9O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH)OH$. Aus salzsaurem Hydroxylamin und Anisylchlorid[26]). Schmelzp. 156—157°. $FeCl_3$ färbt tiefviolett.

Dianishydroxamsäure $C_{16}H_{15}O_5N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot OH$. Schmelzp. 142—143°[26]).

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 266 [1889]. — Schaller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 497 [1898].
[2]) Rossel, Annalen d. Chemie **151**, 44 [1869].
[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 180 [1866].
[4]) Graebe, Annalen d. Chemie **139**, 148 [1866].
[5]) Laurent, Berzelius' Jahresber. **23**, 415.
[6]) Borella, Gazzetta chimica ital. **15**, 303 [1885].
[7]) Cahours, Annalen d. Chemie **56**, 311 [1845].
[8]) Ladenburg u. Fitz, Annalen d. Chemie **141**, 252 [1867].
[9]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **55**, 551 [1889].
[10]) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **36**, 377 [1853]. — v. Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 46 756. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 138.
[11]) Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 776 [1891]. — Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1602 [1894].
[12]) Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 776 [1894]; D. R. P. 58 396. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 982.
[13]) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 667 [1869].
[14]) Rehländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2159 [1894].
[15]) Garelli, Gazzetta chimica ital. **20**, 699 [1890].
[16]) Scholl u. Nörr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1057 [1900].
[17]) Henry, Chem. Centralbl. **1900**, I, 130.
[18]) Cahours, Annalen d. Chemie **70**, 47 [1849]. — Schoonjans, Chem. Centralbl. **1897**, II, 616.
[19]) Pisani, Annalen d. Chemie **102**, 284 [1857].
[20]) Cahours, Annalen d. Chemie **70**, 47 [1873].
[21]) Gattermann, Annalen d. Chemie **244**, 63 [1888].
[22]) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 666 [1869].
[23]) Cahours, Annalen d. Chemie **132**, 32 [1864].
[24]) Schultzen u. Graebe, Annalen d. Chemie **142**, 348 [1867].
[25]) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 338 [1896].
[26]) Lassen, Annalen d. Chemie **175**, 284 [1875].

2-Chloranissäure $C_8H_7O_3Cl = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3Cl^2 \cdot (COOH)^1$. Durch Oxydation von 2-Chloranisaldehyd[1]). Schmelzp. 208°.

3-Chloranissäure $C_8H_7O_3Cl = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3Cl^3 \cdot (COOH)^1$. Durch Verseifen des Amids mit Natriumnitrit in H_2SO_4. Schmelzp. 213°[2]).

Amid $C_8H_8O_2NCl = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3Cl^3 \cdot (CONH_2)^1$. Aus o-Chloranisol, Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid. Schmelzp. 193°[2]).

3, 5-Dichloranissäure $C_8H_6O_3Cl_2 = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Schmelzp. 196°[3]).

3-Bromanissäure $C_8H_7O_3Br$. Durch Verseifen des Amids mit Natriumnitrit in H_2SO_4. Schmelzp. 218—218,5°[4]).

Amid $C_8H_8O_2NBr = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3Br^3 \cdot (CONH_2)^1$. Schmelzp. 185°[4]).

3, 5-Dibromanissäure $C_8H_6O_3Br_2 = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Zu Anissäure Brom fügen und erwärmen, bis Entwicklung von Bromwasserstoff aufhört[5]). Schmelzp. 213,5—214,5°.

3-Jodanissäure $C_8H_7O_3J = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3J^3 \cdot (COOH)^1$. Beim Erhitzen von Anissäure mit Jod und Jodsäure auf 145—150°[6]). Aus Jodanisaldehyd mit alkoholischem Kali[7]). Schmelzp. 234,5°[8]).

3-Nitroanissäure $C_8H_7O_5N = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3(NO_2)^3(COOH)^1$. Durch Oxydation von Anisöl mit Salpetersäure[9]). Schmelzp. 188—189°[10]).

Methylester $C_9H_9O_5N = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3(NO_2)^3 \cdot (COOH_3)^1$. Schmelzp. 109—110°[10]).

3, 5-Dinitroanissäure $C_8H_6O_7N_2 = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Durch Eintragen der Mononitrosäure in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. Schmelzp. 181 bis 182°[11]).

3-Aminoanissäure $C_8H_9O_3N = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)^3 \cdot (COOH)^1$. Durch Reduktion von 3-Nitrosäure mit Schwefelammon. Schmelzp. 204°[12]).

p-Äthylätheroxybenzoesäure $C_9H_{10}O_3 = (C_2H_5O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^1$. Durch Oxydation von p-Kresoläthyläther mit Essigsäure und Kaliumbichromat[13]), durch Kochen von Diäthyl-p-Oxybenzoat mit Kalilauge[14]). Schmelzp. 195°.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 275°. — Phenylester $C_{15}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (COOC_6H_5)^1$. Schmelzp. 110°[15]).

p-Phenylätheroxybenzoesäure $C_{13}H_{10}O_3 = (C_6H_5O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^1$, beim Erwärmen von p-Diazobenzoesäuresulfat mit Phenol. Schmelzp. 159,5°[16]).

p-Acetoxybenzoësäure $C_9H_8O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)^1$. Durch Erwärmen von p-Oxybenzoesäure mit Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 185°[17]).

p-Oxybenzid $(C_7H_4O_2)_x = \left(C_6H_4 {\diagup O \atop \diagdown CO}\right)_x$. Beim Destillieren von p-Oxybenzoesäure[17]). Amorphes Pulver.

p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure $C_{14}H_{10}O_5 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Schmelzp. 261°[17]).

---

1) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 712 [1891].
2) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1121 [1899].
3) Bertozzi, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 38 [1899].
4) H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1013 [1874]. — Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2531 [1884]. — Balbiano, Gazzetta chimica ital. **11**, 413 [1881]. — Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1121 [1899].
5) Crespi, Gazzetta chimica ital. **11**, 425 [1881].
6) Peltzer, Annalen d. Chemie **146**, 302 [1869].
7) Seidel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 495 [1898].
8) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2533 [1884].
9) H. Salkowski, Annalen d. Chemie **163**, 6 [1872].
10) Auvers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1477 [1897].
11) Salkowski u. Rudolph, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1255 [1877]. — Jackson u. Ittner, Amer. Chem. Journ. **19**, 210 [1897].
12) Zinin, Annalen d. Chemie **92**, 327 [1854]. — Cahours, Annalen d. Chemie **109**, 21 [1859]. — Auvers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1477 [1897].
13) Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 624 [1869].
14) Ladenburg u. Fitz, Annalen d. Chemie **141**, 254 [1867].
15) v. Nencki u. v. Heyden Nachf., D. R. P. 46756. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **2**, 138.
16) Gries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 980 [1888].
17) Klepl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 211 [1883].

p-Oxybenzamid $C_7H_7O_2N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$. Aus p-Oxybenzoesäureäthylester mit 33% Ammoniak auf 130°[1]). Schmelzp. 162°.

p-Oxybenzursäure $C_9H_9O_4N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Im Hundeharn nach Eingabe von p-Oxybenzoesäure[2]), von hydro-p-cumarsaurem Natrium[3]). Prismen. Schmelzp. 228° unter Zersetzung.

p-Oxybenzanilid $C_{13}H_{11}O_2N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus p-Oxybenzoesäure, Anilin und Phosphortrichlorid[4]). Schmelzp. 196—197°.

p-Oxybenzonitril, p-Cyanphenol $C_7H_5ON = OH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. Ein Gemisch von p-oxybenzoesaurem Ammoniak mit Phosphorpentoxyd wird in einem Strom von Wasserstoff oder Kohlensäure destilliert[1]). Schmelzp. 113°[5]).

p-Oxybenzoylhydrazin $C_7H_8O_2N_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, aus p-Oxybenzoesäureäthylester mit Hydrazinhydrat[6]). Schmelzp. 206°.

p-Oxybenzazid $C_7H_5O_2N_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. Schmelzp. 132°[6]). Gibt beim Kochen mit Wasser Di-p-oxycarbanilid.

3-Chlor-p-oxybenzoesäure $C_7H_5O_3Cl = (OH)^4 \cdot C_6H_3Cl^3 \cdot (COOH)^1$. Aus 3-Amino-p-oxybenzoesäure nach Sandmeyer[7]), aus p-oxybenzoesaurem Silber mit Chlor[8]), durch Erhitzen von o-Chlorphenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischem Kali auf 130°[9]). Durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine Lösung von p-Oxybenzoesäure in Essigsäure und konz. Salzsäure[10]). Schmelzp. 169—170°[11]). Leicht löslich in kaltem Wasser, sublimierbar. $Ba \cdot (C_7H_4O_3Cl)_2$.

Methylester $C_8H_7O_3Cl = (OH)^4 \cdot C_6H_3Cl^3 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 107°[11]). Äthylester $C_9H_9O_3Cl = (OH)^4 \cdot C_6H_3Cl^3 (COOC_2H_5)$. Schmelzp. 77—78°.

3, 5-Dichlor-p-oxybenzoesäure $C_7H_4O_3Cl_2 = (OH)^4 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$, beim Chlorieren von p-Oxybenzoesäure in Gegenwart von Kalilauge[12]), beim Einleiten von Chlor in 10 proz. essigsaure Lösung von p-Oxybenzoesäure[13]). Schmelzp. 257—258°[11]), sublimiert bei 250—260°.

Methylester $C_8H_6O_3Cl_2 = (OH)^4 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 121—122°. — Äthylester $C_9H_8O_3Cl_2 = (OH)^4 \cdot C_6H_2Cl_2^{3,5} \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 116°.

3-Brom-p-oxybenzoesäure $C_7H_5O_3Br = (OH)^4 \cdot C_6H_3Br^3 \cdot (COOH)^1$. Behandeln von p-Oxybenzoesäure in Eisessig mit Brom[14]), durch Oxydation von 3-Brom-p-oxybenzaldehyd[15]). Schmelzp. 148°.

Methylester $C_8H_7O_3Br = (OH)^4 \cdot C_6H_3^3 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 107°. Siedep.$_{16}$ = 163—166°[16]).

3, 5-Dibrom-p-oxybenzoesäure $C_7H_4O_3Br_2 \cdot (OH)^4 \cdot C_6H_2Br_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$, aus Dibromanissäure und HJ[17]). Durch Oxydation von 3, 5-Dibrom-p-oxybenzaldehyd[18]). Schmelzp. 268°. $Ca \cdot C_7H_2O_3Br_2 + 3\,H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser.

3-Jod-p-oxybenzoesäure $C_7H_5O_3J = (OH)^4 \cdot C_6H_3J^3 \cdot (COOH)^1$. Durch Kochen von p-Oxybenzoesäure mit Wasser, Jod und Jodsäure[19]), durch Erwärmen von 3-Amino-p-oxybenzoesäure mit Jodkaliumlösung[20]). Schmelzp. 175,5—174,5°.

[1]) Hartmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **16**, 50 [1877]. — van Dam, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 417 [1899].
[2]) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 260 [1877].
[3]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 26 [1882].
[4]) Kupferberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **16**, 444 [1877].
[5]) Hantsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3066 [1899].
[6]) Struve u. Radenhausen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 236 [1895].
[7]) Anvers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1474 [1897].
[8]) Peltzer, Annalen d. Chemie **146**, 286 [1868].
[9]) Hasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2192 [1877].
[10]) v. Heyden Nachf., D. R. P. 69116. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 857.
[11]) Mazarra, Gazzetta chimica ital. **29**, I, 386 [1899].
[12]) Tarugi, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 490 [1900].
[13]) Zincke, Annalen d. Chemie **261**, 250 [1891].
[14]) Hähle, D. R. P. 60637. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 846.
[15]) Paal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2411 [1895].
[16]) Auvers u. Reis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2360 [1896].
[17]) Alessi, Gazzetta chimica ital. **15**, 243 [1885].
[18]) Paal u. Kromschröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3236 [1895].
[19]) Peltzer, Annalen d. Chemie **146**, 288 [1868].
[20]) Auvers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1475 [1897].

Methylester $C_8H_7O_3J = (OH)^4 \cdot C_6H_3J^3 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 155—156°[1]).

3, 5-Dijod-p-oxybenzoesäure $C_7H_4O_3J_2 = (OH)^4 \cdot C_6H_2J_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Durch Oxydation von 3, 5-Dijod-p-oxybenzaldehyd[2]). Schmelzp. 237°.

3-Nitro-p-oxybenzoësäure $C_7H_5O_5N = (OH)^4 \cdot C_6H_3(NO_2)^3 \cdot (COOH)^1$. Angewärmte H_2SO_4 auf ein Gemisch von p-Oxybenzoesäure, Natriumnitrit und Wasser gießen und erwärmen auf dem Wasserbad[3]). Schmelzp. 185°.

Reinigung über $Ba \cdot (C_7H_4O_5N)_2 + 4\,H_2O$[4]).

Methylester $C_8H_7O_5N = (OH)^4 \cdot C_6H_3(NO_2)^3 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 70—71°[5]). — Äthylester $C_9H_9O_5N = (OH)^4 \cdot C_6H_3(NO_2)^3 \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 75—76°[6]).

3, 5-Dinitro-p-oxybenzoesäure $C_7H_4O_7N_2 = (OH)^4 \cdot C_6H_2(NO_2)_2^{3,5} \cdot (COOH)^1$. Aus 3, 5-Dinitro-p-aminobenzoesäure und salpetriger Säure[7]). Schmelzp. 245—246°[8]).

3-Amino-p-oxybenzoesäure $C_7H_7O_3N = (OH)^4 \cdot C_6H_3(NH_2)^3 \cdot (COOH)^1$. Durch Reduktion von 3-Nitrosäure durch Zinn und Salzsäure[9]), durch Kochen der Ester mit Salzsäure[10]). Die Ester entstehen durch Reduktion der diazotierten p-Oxybenzoesäureester[11]). Schmelzp. 201°, wasserfrei, leicht löslich in heißem Eisessig und Wasser, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol.

Verwendung zu Farbstoffen. Die Salze geben kirschrote Färbung mit konz. Salpetersäure.

Methylester, Orthoform-Neu $C_8H_9O_3N = (OH)^4 \cdot C_6H_3(NH_2)^3 \cdot (COOCH_3)^1$. Schmelzp. 110—111°[12]). Wirkt anästhesierend. — Äthylester $C_9H_{11}O_3N = (OH) \cdot C_6H_3(NH_2)^3 \cdot (COOC_2H_5)^1$. Schmelzp. 84° aus Benzol. Schmelzp. 112° aus Eisessig.

p-Oxybenzoeschwefelsäure $C_7H_6O_6S = OH \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Das Kaliumsalz erscheint im Harn nach Einführen von p-Oxybenzoesäure in den Organismus[13]). Durch Erwärmen von p-oxybenzoesaurem Kalium mit Kaliumpyrosulfat. $K_2 \cdot C_7H_4O_6S$.

2-Sulfo-p-oxybenzoesäure $C_7H_6O_6S = (OH)^4 \cdot C_6H_3(SO_3H)^2 \cdot (COOH)^1$, beim Einleiten von salpetriger Säure in wässerige Suspension von 4-amino-2-sulfobenzoesaurem Barium[14]). Zerfließlich.

$Ca \cdot C_7H_4O_6S + 5\,H_2O$, löslich in heißem Wasser. — $Ba \cdot (C_7H_5O_6S)_2$.

Methyläthersäure $C_8H_8O_6S = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_3(SO_3H)^2 \cdot (COOH)^1$. Durch Kochen des Sulfinids $CH_3O \cdot C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} NH$ mit Salzsäure[15]). Schmelzp. 104°, Krystalle mit $2\frac{1}{2}\,H_2O$. Verliert bei 145° nochmals Wasser. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

3-Sulfo-p-oxybenzoesäure $C_7H_6O_6S = (OH)^4 \cdot C_6H_3(SO_3H)^3 \cdot (COOH)^1$. Aus p-Oxybenzoesäure mit Schwefelsäureanhydrid[16]). Zerfließliche, sehr leicht lösliche Nadeln, unlöslich in Äther. — $FeCl_3$ färbt blutrot. — $K_2 \cdot C_7H_4O_6S + H_2O$, gelbe Nadeln. — $Ba \cdot C_7H_4O_6S + 3\frac{1}{2}\,H_2O$, leicht löslich in Wasser.

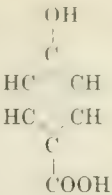
p-Oxyphenylessigsäure.

Mol.-Gewicht 152,08.

Zusammensetzung: 63,12% C, 5,31% H, 31,67% O.

$$C_8H_8O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

[1]) Auvers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 46 [1900].
[2]) Paal u. Mohr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2303 [1896].
[3]) Deninger, Journ. f. prakt. Chemie [2] **42**, 522 [1890].
[4]) Diepolder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1757 [1896].
[5]) Auvers u. Röhrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 991 [1897].
[6]) Einhorn, D. R. P. 97 334; Chem. Centralbl. **1898**, II, 526.
[7]) H. Salkowski, Annalen d. Chemie **163**, 36 [1872].
[8]) Jackson u. Ittner, Amer. Chem. Journ. **19**, 33 [1897].
[9]) Barth, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 648. — Diepolder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1757 [1896].
[10]) Auvers u. Röhrig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 992 [1897].
[11]) Elberfelder Farbwerke, D. R. P. 111 932; Chem. Centralbl. **1900** II, 650.
[12]) Einhorn, D. R. P. 97 333/4; Chem. Centralbl. **1898**, II, 525/6. — Einhorn u. Pfyl, Annalen d. Chemie **311**, 46 [1900].
[13]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1916 [1878].
[14]) Hendrick, Amer. Chem. Journ. **9**, 415 [1887]. — Gill, Amer. Chem. Journ. **9**, 417 [1887].
[15]) Moale, Amer. Chem. Journ. **20**, 291 [1898].
[16]) Kölle, Annalen d. Chemie **164**, 150 [1872].



Vorkommen: Im normalen Menschenharn und im Darm; aus 25 l wurden 0,5 g isoliert[1]), in jauchigem Pleuraexsudat[2]). Aus dem im weißen Senfsamen vorkommenden Sinalbin läßt sich das Nitril darstellen[3]). Im Harn von Kaninchen nach Fütterung mit Tyrosin[4]).

Bildung: Bei Fäulnis von Wolle, in Gegenwart von Soda und Fleischflüssigkeit[5]), bei Fäulnis von Serumalbumin unter Luftabschluß[6]). Aus p-Aminophenylessigsäure mit salpetriger Säure[7]).

Darstellung: Beim Erhitzen von Methoxybenzylcyanid mit Wasser, Alkohol und Kali auf 100°[8]). Durch Oxydation von Esdragol ($C_{10}H_{12}O$ im russischen Anisöl)[9]).

Physiologische Eigenschaften: Die Ausscheidung im Menschenharn wird vermehrt durch Tyrosineinnahme. Der Mensch scheidet von 7,5 g aufgenommenem p-oxyphenylessigsaurem Natrium 78,66% unverändert im Harn aus. Die Säure ist also sehr beständig und daher kein Durchgangsprodukt normaler Tyrosinzersetzung[10]). Im Hundeharn ist sie nach Verfütterung teils unverändert, teils als p-Oxyphenacetursäure[11]). Geht beim Alkaptonuriker nicht in Homogentisinsäure über, der Abbau setzt demnach nicht in der Seitenkette ein[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 148°. Nadeln aus Wasser. Unzersetzt flüchtig, leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. $FeCl_3$ färbt schmutzigviolett. Glühen mit Kalk spaltet wie Fäulnis in p-Kresol und Kohlensäure. Millonsche Reaktion in der Wärme positiv.

Derivate: $Ca \cdot (C_8H_7O_3)_2 + 4\,H_2O$. — $Ba \cdot (C_8H_7O_3)_2 + H_2O$. — $Pb \cdot (C_8H_7O_3)_2$. — $Ag \cdot C_8H_7O_3$.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Siedep.$_{23}$ = 155—157°, Siedep.$_{760}$ = 263—265°[8]). Riecht angenehm.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Siedep.$_{760,5}$ = 314°.

Amid $C_8H_9O_2N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Schmelzp. 175°[13]).

Nitril $C_8H_7ON = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus p-Aminobenzylcyanid mit Natriumnitrit[13]). Schmelzp. 69—70°.

p-Oxyphenacetursäure $C_{10}H_{11}O_4N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Schmelzp. 153°, löslich in heißem Wasser, zerfällt durch Kochen mit Salzsäure in Glykokoll und p-Oxyphenylessigsäure[14]).

p-Methoxyphenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus p-Oxybenzycyanid mit Jodmethyl[8]). Schmelzp. 85—86°.

p-Äthoxyphenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Schmelzp. 88°.

---

[1]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 279 [1880]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 183 [1882]. — Magnus-Lewy, Festschrift für Salkowski 1904.

[2]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 366 [1881].

[3]) Will u. Laubenheimer, Annalen d. Chemie **199**, 155 [1879].

[4]) Blendermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 234 [1882].

[5]) E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 107, 650 [1879].

[6]) E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 189 [1880].

[7]) H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1438 [1879].

[8]) Pschorr, Wolfes u. Buckow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 172 [1900].

[9]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 179, 182 [1897].

[10]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 23 [1882].

[11]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 171 [1882].

[12]) L. Blum, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 273 [1908].

[13]) H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 509 [1884]; **22**, 2141 [1889]. — Will u. Laubenheimer, Annalen d. Chemie **199**, 155 [1879]. — Bodewig, Annalen d. Chemie **199**, 157 [1879].

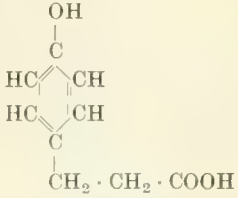
[14]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 171 [1882].

Melilotsäure, o-Hydrocumarsäure.

Mol.-Gewicht 166,10.

Zusammensetzung: 65,02% C, 6,08% H, 28,90% O.

$$C_9H_{10}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$



Vorkommen: Im Steinklee (Melilotus officinalis) an Cumarin gebunden[1]).

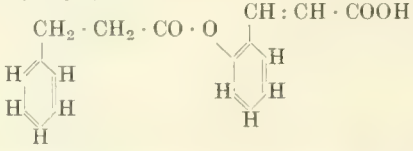
Bildung: Durch Reduktion von Cumarin[2]) oder o-Cumarsäure[3]) mit Natriumamalgam.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 82—83°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. $FeCl_3$ gibt bläuliche Färbung. Läßt sich leicht in das Anhydrid umwandeln[4]). Kalischmelze liefert Essigsäure und Salicylsäure.

$Ca(C_9H_9O_3)_2$ wenig löslich in Wasser und Alkohol. $Ba \cdot (C_9H_9O_3)_2 + 3\,H_2O$ leicht löslich in Wasser und Alkohol. $Pb \cdot (C_9H_9O_3)_2$ leicht löslich in Essigsäure.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 34°. Siedep. 273°[1])

Cumarinester $C_9H_9O_3 \cdot C_9H_7O_2$



Findet sich im Steinklee (Melilotus officinalis). Schmelzp. 128°. Wird durch Wasserdampfdestillation und schon in der Pflanze selbst gespalten in Melilotsäure und o-Cumarsäure[1]).

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Reduktion der Methyläthercumarsäure und Natriumamalgam. Schmelzp. 85—86°[5]). Siedep. 92°[6]).

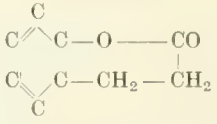
Äthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Reduktion der Äthyläthercumarsäure und Natriumamalgam[7]).

Melilotin, Hydrocumarin.

Mol.-Gewicht 148,08.

Zusammensetzung: 72,93% C, 5,46% H, 21,61% O.

$$C_9H_8O_2.$$



Vorkommen: Im blühenden Steinklee (Melilotus officinalis).

Bildung: Durch Destillation der Melilotsäure[8]) oder deren Ester[9]).

[1]) Zwenger u. Bodenbender, Annalen d. Chemie **126**, 262 [1863].
[2]) Zwenger, Annalen d. Chemie, Suppl. **5**, 122 [1867].
[3]) Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 286 [1877].
[4]) Hochstetter, Annalen d. Chemie **226**, 359 [1884].
[5]) Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 321 [1895].
[6]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **39**, 415 [1881].
[7]) Fittig u. Claus, Annalen d. Chemie **269**, 12 [1892]. — Ebert, Annalen d. Chemie **216**, 153 [1883].
[8]) Zwenger, Annalen d. Chemie, Suppl. **5**, 100 [1867].
[9]) Pschorr u. Einbeck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2067 [1905].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 25°. Siedep. 272°. Unlöslich in Wasser. Riecht angenehm nach Cumarin. Beim Kochen mit Wasser entsteht allmählich Melilotsäure. Reagiert mit Hydrazin, zum Unterschied von Cumarin[1]).

Hydrocumaroxim $C_9H_9O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} O-C:N\cdot OH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. Durch Reduktion von Cumaroxim mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser[2]). Flüssig.

Bromhydrocumarin $C_9H_7O_2Br = Br\cdot C_6H_3 \begin{matrix} O---CO \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$. Beim Eintragen von Brom in gelöstes Melilotin[2]). Schmelzp. 106°.

Bromhydrocumarsäure $C_9H_9BrO_3 = OH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$. Beim Kochen des Anhydrids mit Wasser. Schmelzp. 141—142°. Geht beim Schmelzen wieder in das Anhydrid über[2]).

Methylätherdibromhydrocumarsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot COOH$.

α-Säure. Schmelzp. 156°.

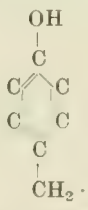
β-Säure. Schmelzp. 125°. Entstehen aus den entsprechenden Methyläthercumarinsäuren in Schwefelkohlenstofflösung und Brom[3]).

p-Hydrocumarsäure, p-Oxyphenylpropionsäure.

Mol.-Gewicht 166,10.

Zusammensetzung: 65,02% C, 6,08% H, 28,90% O.

$$C_9H_{10}O_3 = OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH.$$



Vorkommen: Im normalen Harn; im Eiter einer jauchigen Peritonitis[4]). Im Harn von mit Tyrosin gefütterten Kaninchen[5]).

Bildung: Durch Reduktion von p-Cumarsäure mit Natriumamalgam[6]). Durch Kochen von Phloretin und Kalilauge[7]). Aus p-Aminohydrozimtsäure, durch salpetrige Säuren[8]). Bei Fleischfäulnis[9]). Bei Gärung von Tyrosin durch Mikroorganismen aus Stallmist[10]).

Darstellung: Aus Tyrosin durch Fäulnisprodukte[11]).

Physiologische Eigenschaften: Bei Fäulnis des Ammoniaksalzes mit Pankreas entstehen Phenol, p-Kresol-, p-Oxyphenylessigsäure[11]). Geht unverändert in den Menschenharn über[4]), als p-Oxybenzoesäure[12]), als p-Oxybenzursäure[13]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 128—129°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Elektrisches Leitungsvermögen[14]). $FeCl_3$ färbt blaugrün. Die Kalischmelze liefert p-Oxybenzoesäure, Essigsäure und Phenol[15]).

---

[1]) Pschorr u. Einbeck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2067 [1905].
[2]) Hochstetter, Annalen d. Chemie **226**, 362 [1884].
[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **39**, 420 [1881].
[4]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 304 [1880]; **6**, 183 [1882].
[5]) Blendermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 258 [1882].
[6]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **142**, 358 [1867].
[7]) Hlasiwetz, Jahresber. d. Chemie **1855**, 700. — Schiff, Annalen d. Chemie **172**, 357 [1874]. — Trinius, Annalen d. Chemie **227**, 270 [1885].
[8]) Buchanan u. Glaser, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 197.
[9]) E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 189 [1880].
[10]) F. Traetta-Mosca, Gazzetta chimica ital. **40**, I, 86 [1910].
[11]) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1451 [1879]; **13**, 279 [1880].
[12]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 174 [1882].
[13]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 23 [1882].
[14]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 273 [1889].
[15]) Borth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1259 [1879].

Derivate: Ba · $(C_9H_9O_3)_2$ leicht löslich in Wasser. Cu · $(C_9H_9O_3)_2$ + 2 H_2O schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Flüssig.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Reduktion der Methoxyzimtsäure[1]). Aus p-Hydrocumarsäure mit Natronlauge, Jodmethyl und Methylalkohol[2]). Schmelzp. 101°.

$Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$ + 2 H_2O leicht löslich. Ag · $C_{10}H_{10}O_3$. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 38°. Siedep. 265—270°[3]).

α, β-Dibrom-p-hydrocumarsäure $OH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$. Aus p-Methyläthercumarsäure in Chloroformlösung und Brom[4]). Schmelzp. 168° unter Zersetzung. Kalilauge spaltet. — Methylrster $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 118°[5]).

3, 5 (?)-Dibrom-p-hydrocumarsäure $C_9H_8O_3Br_2 = OH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus p-Hydrocumarsäure mit Brom in wässeriger Lösung[6]). Schmelzp. 108—109°.

Dijod-p-hydrocumarsäure $C_9H_8O_3J_2 = OH \cdot C_6H_2J_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus p-Hydrocumarsäure und Jod-Jodkalium in alkalischer Lösung[6]). Schmelzp. 162°.

3-Nitrohydrocumarsäure $C_9H_9O_5N = OH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Behandeln von p-Hydrocumarsäure in der Kälte mit Salpetersäure[7]). Schmelzp. 90,5°.

3, 5-Dinitrohydrocumarsäure $C_9H_8O_7N_2 = OH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Schmelzp. 137,5°[8]). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig löslich in Wasser. Durch Zinn und Salzsäure zu Diaminohydrocumarsäure reduziert.

Ag · $C_9H_7O_7N_2$, leicht löslich in Wasser, krystallisiert in goldgelben Nadeln.

$Ag_2 \cdot C_9H_6O_7N_2$, dunkelrote Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Der Methylester entsteht aus dem sekundären Silbersalz und Jodmethyl[8]). Schmelzp. 124°. — Methylester $C_{11}H_{12}O_7N_2 = CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 53°. — Äthyläthersäure $C_{11}H_{12}O_7N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Der Äthylester entsteht aus dem sekundären Silbersalz der Dinitrohydrocumarsäure mit Jodäthyl[8]). Schmelzp. 126°.

[1]) Perkin, Jahresber. d. Chemie **1877**, 792.
[2]) Bongault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 43 [1900].
[3]) Eigel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2533 [1887].
[4]) Eigel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2536 [1887].
[5]) Valentini, Gazzetta chimica ital. **16**, 424 [1886].
[6]) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 43 [1900].
[7]) Stöhr, Annalen d. Chemie **225**, 93 [1884].
[8]) Stöhr, Annalen d. Chemie **225**, 68 [1884].

D. Ungesättigte, zweiwertige, einbasische Säuren (Oxysäuren).

Von

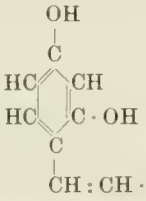
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

o-Cumarsäure, o-Oxyzimtsäure.

Mol.-Gewicht 164,08.

Zusammensetzung: 65,82% C, 4,92% H, 29,26% O.

$$C_9H_8O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$



Bildung: Beim Erhitzen mit Natriumäthylat oder konz. Kalilauge geht Cumarin in o-Cumarsäure über[1]). Aus o-Aminozimtsäure und salpetriger Säure[2]).

Darstellung: o-Aminozimtsäure wird in verdünnter H_2SO_4-Lösung mit Natriumnitrit zum Sieden erhitzt. Die Säure aus Wasser umkrystallisiert[3]).

Physiologische Eigenschaften: Die Ausscheidung der Homogentisinsäure wird nicht gesteigert[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 207—208°. Nadeln[5]). Elektrische Leitfähigkeit[6]). Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Sublimierbar, nicht flüchtig. Zerfällt bei der Destillation und beim Kochen mit H_2SO_4 in Phenol und Kohlensäure[7]). In der Kalischmelze entstehen Essigsäure und Salicylsäure. Eine verdünnte Ammoniaklösung wird gelblich gefärbt und im reflektierten Licht maigrün (Reaktion). Sättigen mit Bromwasserstoffsäure verwandelt in Cumarin[1]). Addiert in der Kälte langsam Brom[1]). Zersetzung beim Erhitzen[8]). Reagiert mit Hydroxylamin[9]). Bedingt durch verschiedene Lagerung der Gruppen im Molekül leiten sich von der o-Cumarsäure zwei Reihen isomerer Alkylderivate ab. Diejenigen der α-Reihe

[1]) Delalande, Annalen d. Chemie **45**, 333 [1843]. — Ebert, Annalen d. Chemie **226**, 351 [1884]. — Bleibtreu, Annalen d. Chemie **59**, 183 [1846]. — Reychler, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **22**, 177 [1909]. — Miller u. Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1114 [1898].

[2]) E. Fischer, Annalen d. Chemie **14**, 479 [1835].

[3]) E. Fischer u. Kuzel, Annalen d. Chemie **221**, 274 [1883].

[4]) Falta, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1904**, 131. — Neubauer u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 81 [1906].

[5]) Perkin, Annalen d. Chemie **147**, 232 [1868].

[6]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 277 [1889].

[7]) Miller u. Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1714 [1889].

[8]) Kunz-Krause, Archiv d. Pharmazie **236**, 561 [1898].

[9]) Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2523 [1909].

haben die Gruppen gegenüber gelagert $HC-C_6H_4\cdot OR$, die der β-Reihe entgegengesetzt $\begin{matrix}\| \\ HC-COOH\end{matrix}$ $HC-C_6H_4\cdot OR$. Die α-Reihe entsteht aus Cumarin, Natronlauge und Jodmethyl $\begin{matrix}COOH-HC \\ \|\end{matrix}$ und geht durch Kochen in die isomere β-Reihe über. Die Derivate der β-Reihe bilden sich aus den Äthern des Salicylaldehyds mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, können aber auch sich nach Art der α-Reihe bilden. Während Anlagerung von Wasserstoff beide Reihen in die gleichen Derivate der o-Hydrocumarsäure verwandelt, entstehen durch Bromaddition beide Reihen der isomeren Dibromhydrocumarsäure. Die möglichen freien isomeren Cumarsäuren existieren nicht.

Derivate: Die Lösungen der Alkalisalze fluoreszieren[1]). $Pb\cdot(C_9H_7O_3)_2 - H_2O$ leicht löslich in Wasser. Das Zink- und Bleisalz entwickeln beim Erhitzen Cumarin $Zn(C_9H_7O_3)_2$. — $Pb(C_9H_7O_3)_2$. — $Ag\cdot C_9H_7O_3$ gibt erhitzt Cumarsäure.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH$.

α-Säure. Aus Cumarin, Methyljodid und Natronlauge bei 150°[2]). Schmelzp. 88—89°, monokline Krystalle[3]). Leicht löslich in Alkohol. Gibt am Sonnenlicht und beim Kochen die β-Säure, verbindet sich mit Brom, gibt mit Kaliumpermanganat Methyläthersalicylsäure. Das Chlorid gibt mit Ammoniak das Amid der β-Säure.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOCH_3$. Siedep. 301,5. Siedep.$_{250}$ = 247°. Spez. Gew. 1,1406 bei 15°[4]). Gibt in der Hitze mit Ammoniak das Amid der β-Säure.

β-Säure. Aus Salicylaldehydmethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid[2]). Schmelzp. 182—183°. Prismen. Kalischmelze gibt Salicylsäure.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOCH_3$. Siedep. 304,5°. Dickes, lichtbrechendes Öl. Spez. Gew. 1,1432[4]). — Äthyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5O\cdot C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH$.

α-Säure. Schmelzp. 103—104°[2]). Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther. Erhitzen liefert die β-Säure.

β-Säure. Schmelzp. 135°. Nadeln[2]). Schwer löslich in heißem Wasser.

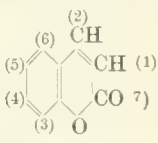
o-Cumarsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3 = OH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 87°[5]), 85—86°[6]).

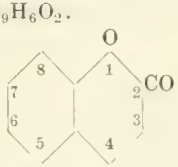
Cumarin.

Mol.-Gewicht 146,06.

Zusammensetzung: 73,96% C, 4,15% H, 21,89% O.

$C_9H_6O_2$.





Diese von M. M. Richter eingeführte Bezifferung ist in nachstehendem verwendet.

Vorkommen: Im Steinklee (Melilotus officinalis) als melilotsaures Cumarin[8]). In den Tonkabohnen (Dipterix odorata)[9]). Im Kraut von Waldmeister (Asperula odorata)[10]). In

[1]) Zwenger, Annalen d. Chemie Suppl. **8**, 30 [1872].

[2]) Perkin, Jahresber. d. Chemie **1877**, 793; Journ. Chem. Soc. London **39**, 409 [1881]. — Michael u. Lamb, Amer. Chem. Journ. **36**, 552 [1906].

[3]) Fletscher, Journ. Chem. Soc. London **39**, 409, 448 [1881].

[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1247 [1896].

[5]) Fries u. Klostermann, Annalen d. Chemie **362**, 11 [1908].

[6]) Th. Posner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **82**, 425 [1910].

[7]) Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2327 [1900].

[8]) Fontana, Berzelius' Jahresber. **14**, 311 [1835]. — Guillemette, Annalen d. Chemie **14**, 328 [1835].

[9]) Vogel, Gilberts Annalen **64**, 161 [1820]. — Boullay u. Boutron, Journ. de Pharm. et de Chim. **11**, 480 [1847]. — Delalande, Annales de Chim. et de Phys. [3] **6**, 343 [1842]; Annalen d. Chemie **45**, 332 [1843]. — Henry, Journ. de Pharm. et de Chim. **21**, 272 [1852]. — Gößmann, Annalen d. Chemie **98**, 66 [1856].

[10]) Vogel, Annalen d. Chemie **59**, 147 [1846]. — Koßmann, Annalen d. Chemie **52**, 387 [1844]. — Bleibtreu, Annalen d. Chemie **59**, 177 [1846].

dem Ruchgras (Anthoxanthum odoratum)[1]). In den Fahamblättern (Angraecum fragans)[2]). Im Lavendelöl[3]). In den Samen von Myraxylon Pereirae[4]). In der Rinde des unverletzten Tolubalsambaumes[5]). In Achlys triphylla[6]). In Alyxia stellata[7]). Weitere Literatur[8]).

Bildung: Durch Erwärmen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid[9]). Durch Erhitzen von Acetylcumarsäure[10]). Aus reinem Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 180°[11]). Bei Destillation von cumarin-β-carbonsaurem Silber[12]). Aus in der Seitenkette 2 Atome Chlor enthaltenem o-Kresolester mit wasserfreiem Natriumacetat[13]). Aus Cumarsäure in Benzol oder Methylalkohol gelöst nach mehrtägiger Belichtung durch die Hg-Lampe (ca. 75%), wobei die zunächst entstandene Cumarinsäure sogleich Wasser abspaltet[14]).

Darstellung: Die alkoholischen Auszüge der Tonkabohnen werden bis zur beginnenden Trübung destilliert und mit Wasser versetzt[15]). Aus Acetylsalicylsäurechlorid und Natriummalonester entsteht β-Oxycumarin-α-carbonsäureäthylester, der nach Verseifung β-Oxycumarin gibt, das nach OH-Ersatz durch Halogen und darauffolgender Zinkstaubdestillation in alkoholischer Lösung Cumarin gibt[16]).

Bestimmung: Im Vanillenextrakt[17]).

Physiologische Eigenschaften: Nach subcutaner oder intravenöser Darreichung an Warm- und Kaltblütern hat Tod zur Folge[18]). Reichlicher, täglicher Genuß von Schoten und Samen von Melilotus officinalis wurde bei Pferden und Schafen als Todesursache beobachtet[18]). Cumarin verläßt den Organismus teils durch die Expirationsluft, teils durch den Harn[19]). In 5proz. Öl-Lösung beim Frosch verwandt[20]) auf 0,01 g Unruhe, nach $1^1/_2$ Stunden Erlöschen der Reflexerregbarkeit und stundenlange tiefe Narkose, nach 12—24 Stunden Erholung. Die motorischen Nerven und Muskeln bleiben in der Narkose faradisch erregbar, während Muscarin unwirksam ist. Wirkt auf das Zentralnervensystem als echtes Narkoticum mit Narkose der Zentra im Gehirn und Rückenmark, die sich auf das Gebiet des Vagus und des Respirationszentrums erstreckt, Vasomotorenzentrum nicht gelähmt. Teilungskoeffizient für Öl zu Wasser gleich ca. 13. Es tritt Vaguslähmung ein. Beim isolierten Herz in 1,7‰ Cumarinlösung Stillstand, weder mechanisch noch elektrisch erregbar. Bei Kaninchen tritt nach 0,15 -0,2 g pro Kilo Tier in Öllösung nach 10 Minuten tiefe Narkose ein, mit Temperaturerniedrigung um 3°, nach 3—4 Stunden Erholung. 0,3—0,4 g pro Kilo tödliche Dosis. Durch Lähmung des Respirationszentrums mit Sinken des Blutdrucks und Auftreten von Glykosurie infolge Sauerstoffmangels. Hunde erbrechen, zeigen wenig Reaktionen, nach 12—24 Stunden matt, dann komatös, nach 24 Stunden tot.

---

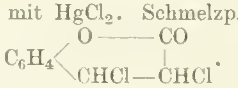
[1]) Bleibtreu, Annalen d. Chemie **59**, 197 [1846].
[2]) Gobley, Annalen d. Chemie **76**, 354 [1850].
[3]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1900**, II, 40; **1903**, I, 44.
[4]) Tschirch u. Germann, Archiv d. Pharmazie **234**, 641 [1896].
[5]) Tschirch, Die Harze. S. 245.
[6]) Bradley, Amer. Chem. Journ. **29**, 606 [1903].
[7]) Boorsma, Bulletin de l'institut botanique de Buitenzorg, Nr. 21.
[8]) Senft, Apoth.-Ztg. **19**, 271 [1904]. — Molisch, Apoth.-Ztg. **17**, 46, 138 [1902]; Berichte d. Botan. Gesellschaft **19**, 530 [1901]. — Greshof, Bericht d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 214 [1899]. — Poulsen, Botan. Centralbl. **15**, 415 [1883]. — Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1890**. — German, Amer. Journ. of Physiol. **68**, 234 [1896]. — Peckolt, Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins 829 [1893]. — Lojander, Justs botan. Jahresber. **1887**, I, 181. — Semmler, Ätherische Öle. S. 295.
[9]) Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1599 [1875].
[10]) Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 287 [1877].
[11]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 515 [1897].
[12]) v. Pechmann u. v. Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 423 [1901].
[13]) Raschig, D. R. P. 223 684; Chem. Centralbl. **1911**, II, 512.
[14]) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4865 [1909].
[15]) Wöhler, Annalen d. Chemie **98**, 66 [1856].
[16]) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **367**, 202 [1909].
[17]) Winton u. Bailey, Amer. Chem. Journ. **27**, 719 [1902].
[18]) Köhler, Medizin. Centralbl. **1875**, 867, 881.
[19]) Carrey u. Collas, Journ. de Pharm. et de Chim. **20**, 163 [1889]; Archiv d. Pharmazie **227**, 959 [1889].
[20]) Ellinger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Suppl.; Festschrift für Schmiedeberg.

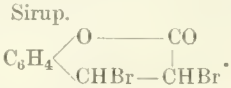
Chloroform und Äther machen aus Blättern von Liatris spicata sofort Cumarin frei, bei Anthoxanthum odoratum erst nach ca. 10 Minuten; nimmt man jedoch Methyl- und Äthylchloridmischung, so ist die Cumarinausscheidung auch bei Anthoxanthum sofort da. Bei Melilotus officinalis tritt sie erst nach 2 Stunden mit Chloroform und Äther auf. Gewöhnlich tritt Cumaringeruch erst bei getrockneten Pflanzen auf[1]). Frost und Betäubungsmittel wirken auf frische geruchlose Pflanzen, wie Anthoxanthum odoratum, Liatris spicata, odorata, Angraecum fragans, Melilotus officinalis, unter Cumarinentwicklung; beruhend auf einer Plasmolyse, verbunden mit einer Wasserabnahme im Cytoplasma und einer Exosmose des mit verschiedenen, außerhalb der Zelle aufeinander wirkenden Stoffen beladenen Wassers[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 67° aus Äther; rhombische Krystalle[3]). Siedep. 290—290,5°[4]). Riecht gewürzartig. Krystallisationsgeschwindigkeit[5]), Brechungsvermögen[6]), Jodzahl[7]). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge oder Natriumäthylat entsteht Cumarsäure, beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Salicylsäure[8]). Einwirkung von Alkalien[9]). Aus Lösungen in Barytwasser oder Pottasche läßt sich Cumarin nicht mit Äther entziehen. Natriumamalgam reduziert zu Melilotsäure, auch Zinkstaub neben Tetrahydrodicumarsäure[10]). Reagiert mit Basen[11]), mit Brom[12]) und Chlor, mit Ammoniak. Geht unter Lichtabschluß über in Hydrocumarin in alkoholischer Lösung[13]). Gibt mit Bromwasserstoffsäure ein Additionsprodukt[14]), mit Dimethylsulfat und Natronlauge Methylcumarsäureester[15]). Reagiert mit 3 Mol. Hydroxylamin in Methylalkohol[16]). Einwirkung ultravioletter Strahlen[17]).

Derivate: $C_9H_6O_2 \cdot 2\,NaOH$, zerfließlich, geht bei 150° über in $C_9H_6O_2 \cdot Na_2O$. $C_9H_6O_2 \cdot Ba(OH)_2$, zerfließlich. $C_9H_6O_2 \cdot 2\,PO$, gelber unlöslicher Niederschlag. $C_9H_6O_2 \cdot Ag_2O$. Verbindung mit Mercurichlorid

Aus Cumarin in ätherischer Lösung mit $HgCl_2$. Schmelzp. 164 bis 165°[18]).

Cumarinchlorid $C_9H_6O_2Cl_2$ =  . Durch Einleiten von Chlor in Chloroform Lösung von Cumarin[19]). Sirup.

Cumarinbromid $C_9H_6O_2Br_2$ =  . Aus Cumarin und Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Schmelzp. 105°[20]).

Chlorcumarin $C_9H_5O_2Cl$. α-Verbindung. Schmelzp. 122—123°[19]), gibt mit alkoholischem Kali erhitzt Cumarilsäure. β-Verbindung, Schmelzp. 162°, geht beim Kochen mit Kalilauge über in Chlorcumarsäure[21]).

[1]) Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 829 [1909].
[2]) E. Heckel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 829 [1909].
[3]) Zwenger u. Dronke, Annalen d. Chemie **123**, 148 [1863]. — Claassen, Chem. Centralbl. **1897**, II, 428.
[4]) Perkin, Annalen d. Chemie **147**, 232 [1862].
[5]) Bogojawlenski, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 596 [1898].
[6]) Anderlini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 142 [1895].
[7]) Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 422 [1908].
[8]) Ebert, Annalen d. Chemie **226**, 351 [1884].
[9]) A. Clayton, Journ. Chem. Soc. **97**, 1350, 1388 [1911].
[10]) Fries u. Fickewirth, Annalen d. Chemie **362**, 30 [1908].
[11]) Williamson, Jahresber. d. Chemie **1876**, 587.
[12]) Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2327 [1900].
[13]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4128 [1902].
[14]) Ebert, Annalen d. Chemie **226**, 347 [1884].
[15]) Stoermer u. Kahlert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1810 [1901].
[16]) Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2523 [1909]. — Francesconi u. Curmano, Gazzetta chimica ital. **40**, I, 204 [1909].
[17]) Pougnet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 566 [1911].
[18]) Clayton, Journ. Chem. Soc. London **93**, 524 [1908].
[19]) Perkin, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 178.
[20]) Perkin, Annalen d. Chemie **157**, 116 [1871]. — Fittig u. Ebert, Annalen d. Chemie **216**, 163 [1883].
[21]) Baesecke, Annalen d. Chemie **154**, 85 [1870].

6-Bromcumarin $C_9H_5O_2Br = BrC_6H_3 \cdot \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Aus 5-Salicylaldehyd mit Acetanhydrid bei 150° [1]). Schmelzp. 160°.

3, 6-Dibromcumarin $C_9H_4O_2Br_2 \cdot Br \cdot C_6H_3 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CBr \end{matrix}$. Durch Brom auf o-Cumarsäure in Schwefelkohlenstofflösung. Schmelzp. 180° [2]).

8, 6-Dichlorcumarin $C_9H_3O_2Cl_2 \cdot Cl_2C_6H_2 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Aus Dibromsalicylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 174° [2]).

Monojodcumarin $C_9H_5O_2J \cdot JC_6H_3 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Aus Monojodsalicylaldehyd (Schmelzpunkt 52—55°) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 190°. Schmelzp. 163,7—165,2° [3]).

Dijodcumarin $C_9H_4O_2J_2 = J_2C_6 \cdot H_2 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Aus Dijodsalicylaldehyd. Schmelzp. 192° [3]).

8-Nitrocumarin $C_9H_5O_4N = NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Aus 3-Nitrosalicylaldehyd. Schmelzp. 191° [4]).

6-Nitrocumarin $C_9H_5O_5N = NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Aus 5-Nitrosalicylaldehyd [5]). Durch Auflösen von Cumarin in konz. kalter Schwefelsäure [6]). Schmelzp. 183°. Kaliumpermanganat oxydiert zu 5-Nitrosalicylsäure.

6-Aminocumarin $C_9H_7O_2N = NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Aus m-Nitrozimtsäure oder Äthylester durch Elektrolyse in konz. H_2SO_4 [7]). Schmelzp. 168—170° [8]).

Benzoyl-3-Aminocumarin $C_{16}H_{11}O_3N \cdot C_6H_4 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:C \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Aus Hippursäure und Salicylaldehyd [9]). Schmelzp. 172—173°.

Methylcumarine $C_{10}H_8O_2$ [10]).

Von allen Isomeren am stärksten nach Cumarin riecht das

6-Methylcumarin $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CH \end{matrix}$. Schmelzp. 74,2°. Nadeln [11]). Siedep.$_{725}$ = 303°.

3-Phenylcumarin $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Beim Destillieren von o-Methoxystilbencarbonsäure [12]). Schmelzp. 139°.

Oxycumarin $C_9H_6O_3 \cdot C_6H_4 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH=C \cdot OH \end{matrix}$. Aus Benzoylaminocumarin mit Natronlauge [13]). Schmelzp. 152°. Mit $FeCl_3$ Grünfärbung. Gibt ein Hydrazon.

[1]) Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2327 [1900].

[2]) Perkin, Annalen d. Chemie **157**, 117 [1884]. — Ebert, Annalen d. Chemie **226**, 350 [1884]. — Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1966 [1900].

[3]) Seidel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 123 [1899].

[4]) Miller u. Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1710 [1889].

[5]) Täge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2110 [1887].

[6]) Delalande, Annalen d. Chemie **45**, 337 [1843]. — Bleibtreu, Annalen d. Chemie **59**, 191 [1846].

[7]) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1937 [1894]; D. R. P. 82 445. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 60.

[8]) Frapolli u. Chiozza, Annalen d. Chemie **95**, 253 [1855].

[9]) Erlenmeyer jun. u. Stadlin, Annalen d. Chemie **337**, 283 [1904].

[10]) Fries u. Klostermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 871 [1906]. — Clayton, Proc. Chem. Soc. London **24**, 229 [1908]. — Fries u. Fickewirth, Annalen d. Chemie **362**, 1, 30 [1908]. — Anschütz, Annalen d. Chemie **367**, 219 [1909].

[11]) Chuit u. Bölsing, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 76 [1906].

[12]) Funk u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 939 [1905].

[13]) Erlenmeyer u. Stadlin, Annalen d. Chemie **337**, 283 [1904].

4-Oxycumarin $C_9H_6O_3 = C_6H_4<^{O-CO}_{C(OH)CH}$ (O—CO | C(OH)CH). Aus 4-Oxycumarin-α-carbonester mit Alkali[1]). Schmelzp. 206°.

7-Cumarincarbonsäure $C_{10}H_6O_4 = COOHC_6H_3<^{O-CO}_{CH:CH}$. Aus 7-Cumaraldehyd durch Oxydation[2]). Schmelzp. 267—268°.

3-Cumarincarbonsäure $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4<^{O-CO}_{CH:C-COOH}$. Aus Salicylaldehyd und Malonester. Schmelzp. 188° aus Wasser[3]).

Amid $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4<^{C-CO}_{CH:C\cdot CO\cdot NH_2}$. Aus Salicylaldehyd und Malonamid. Schmelzp. 268—269°[4]).

Cyancumarin $C_{10}H_5O_2N = C_6H_4<^{O-CO}_{CH:C\cdot CN}$. Gibt mit Kalilauge 3-Cumarincarbonsäure. Schmelzp. 182°[5]).

Thiocumarin $C_9H_6OS = C_6H_4<^{O-CS}_{CH:CH}$. Schmelzp. 101°. Goldgelbe Nadeln. Aus Cumarin mit Phosphorpentasulfid und Cu-Pulver[6]).

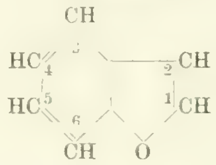
Cumaroxim $C_9H_7O_2N = C_6H_4<^{O-C:N\cdot OH}_{CH:CH}$. Schmelzp. 131°. Aus Thiocumarin mit Hydroxylamin[7]). Beständig gegen Alkalien, wird durch Salzsäure gespalten.

Dicumarinketon $C_{19}H_{10}O_5 = C_6H_4<^{O-CO}_{CH:C\cdot CO\cdot C-CH}$ $^{CO-O}>C_6H_4$. Aus Salicylaldehyd und Acetondicarbonsäureester[8]). Schmelzp. 236°.

Cumaron.

Mol.-Gewicht 118,06.
Zusammensetzung: 81,31% C, 5,14% H, 13,55% O.

C_8H_6O



Bezifferung: Störmer[9]).

Vorkommen: Im Steinkohlenteer[10]).
Bildung: Beim Glühen der o-Cumarilsäure $C_9H_6O_3 = C_6H_4<^{CH}_{O}>C\cdot COOH$ mit Kalk[11]). Durch Schmelzen von Acetylcumaron mit Ätzkali[12]). Aus salzsaurem 2-Aminocumaron beim Erhitzen für sich[13]). Beim Schmelzen von α-Cumarylphenylketon oder α-Cumaryl-p-toluyl-

1) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 463 [1903].
2) Stoermer u. Oetker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 192 [1904].
3) Hjelt, Öfersigt of Finska Vetenkaps-Soc. 45 [1902]. — Haarmann u. Reimer, D. R. P. 189 252. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **8**, 1272.
4) Merck, D. R. P. 172 724.
5) Bechert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 23 [1894].
6) Clayton, Journ. Chem. Soc. London **39**, 524 [1881].
7) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1662 [1886].
8) Knoevenagel u. Langensieper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4492 [1904].
9) Stoermer, Annalen d. Chemie **312**, 237 [1900].
10) Krämer u. Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 78 [1890]. — Stoermer u. Boes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3013 [1900].
11) Fittig u. Ebert, Annalen d. Chemie **216**, 168 [1883].
12) Stoermer u. Boes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1711 [1897].
13) Stoermer u. König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 492 [1906].

keton mit Ätzkali[1]). Aus Phenoxyacetaldehyd durch Kondensation mit Chlorzink in Eisessiglösung[2]). Aus Phenoxyacetal beim Eintragen in schmelzende wasserfreie Oxalsäure[3]).

Darstellung: Durch Destillieren von Paracumaron[4]). Durch Behandlung mit Pikrinsäure aus dem Schwerbenzol gewonnen[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 173—174°[3]). Spez. Gew. 1,087 bei 4°, spez. Gew. 1,0776 bei 15°. Ist bei —18° nicht erstarrt. Magnetisches Drehungsvermögen 14,80 bei 18,5°[6]). Brechungsvermögen[7]). Leicht flüchtig, unlöslich in Wasser und Lauge. Addiert Brom. Wird durch Natriumamalgam und von Ammoniak nicht angegriffen. Phosphorpentachlorid liefert Chlorcumarin. Wird von Halogenwasserstoffsäuren in amorphe Produkte verwandelt. Schwefelsäure mit 80% Hydrat liefert Cumaronharz; diese Polymerisation bei verschiedenen Temperaturen gibt verschiedenartige Harze[3]). Kochen mit alkoholischem Kali ist ohne Einfluß. Salpetersäure verwandelt in isomere Nitrocumarone und 5-Nitrosalicylsäure[8]). Natrium mit abs. Alkohol reduziert zu Hydrocumaron und Äthylphenol[9]). Kondensiert nicht mit Oxalester, im Gegensatz zum Inden[10]), Reinigungsmethode. Mit Salpetrigsäureanhydrid entsteht Cumaronnitrosit. Schmelzp. 114—116°[11]).

Derivate: Cumaronchlorhydrin $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4\begin{<}{CH(OH)}{O}{CHCl}$ oder $C_6H_4\begin{<}{CHCl}{O}{CH(OH)}$ aus Cumaron mit unterchloriger Säure[12]). Schmelzp. 123°.

Paracumaron $(C_8H_6O)_x$. Aus Cumaron durch konz. H_2SO_4, in Benzollösung[4]). Schmelzp. 107—108°. Spez. Gew. 1,25 bei 19°. Bei 300—350° entstehen Cumaron, Phenol und andere Produkte.

ν-Paracumaron $(C_8H_6O)_4$. Aus Cumaron in konz. H_2SO_4 bei —18°. Weißes Pulver[13]). Schmelzp. 230—240°.

β-Paracumaron $(C_8H_6O)_3$. Aus Cumaron und konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur[13]). Schmelzp. 120—130°.

Metacumaron (C_8H_6O) ?. Beim Erhitzen von Phenoxyacetal mit Chlorzink und Eisessig oder durch Eintragen in geschmolzene Oxalsäure[13]). Gelblichbraunes Pulver. Schmelzp. 80—100°. Bei trockner Destillation entstehen Cumaron, Phenol und andere Produkte.

Cumarondichlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4\begin{<}{CHCl}{O}{-CHCl}$. Durch Sättigen einer ätherischen Cumaronlösung mit Chlor[14]).

Cumaronmonochlorid C_8H_6OCl. Durch Destillation des Dichlorids[15]). Siedep. 199 bis 202°. Spez. Gew. 1,2400 bei 18°. Wird durch alkoholisches Kali zersetzt[16]).

1-Chlorcumaron $C_8H_5OCl = C_6H_4\begin{<}{CH}{O}{-C\cdot Cl}$. Aus Oxyphenylessigsäurelacton und Phosphoroxychlorid[16]). Öl. Schmelzp. 203°.

2-Chlorcumaron $C_6H_4\begin{<}{C\cdot Cl}{O}{CH}$. Durch Destillation von 2-Dichlorhydrocumaron[16]). Öl. Siedep. 199—201°.

4-Chlorcumaron $Cl\cdot C_6H_3\begin{<}{CH}{O}{CH}$. Aus 5-Chlorsalicylaldehyd, Chloressigsäure und alkoholischem Kali bei 160°. Siedep. 215—217°. Spez. Gew. 1,262 bei 18°.

6-Chlorcumaron $Cl\cdot C_6H_3\begin{<}{CH}{O}{CH}$. Flüssigkeit. Siedep. 210—212°.

[1]) Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 238 [1896].
[2]) Stoermer u. Gieseke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1703 [1897].
[3]) Stoermer, Annalen d. Chemie **312**, 261 [1900].
[4]) Krämer u. Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2258 [1900].
[5]) Chem. Fabriks-Aktiengesellschaft Hamburg, D. R. P. 53 792. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 5.
[6]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1243 [1896].
[7]) Gennari, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 470 [1894].
[8]) Stoermer u. Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2094 [1897].
[9]) Alexander, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2409 [1892].
[10]) Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3400 [1900].
[11]) Dennstedt u. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1333 [1895].
[12]) Boes, Apoth.-Ztg. **23**, 153 [1908].
[13]) Stoermer, Annalen d. Chemie **312**, 264 [1900].
[14]) Krämer u. Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 80 [1890].
[15]) Stoermer, Annalen d. Chemie **312**, 317 [1900].
[16]) Stoermer, Annalen d. Chemie **313**, 79 [1900].

1, 2-Dichlorcumaron $C_8H_4OCl_2 = C_6H_4{<}{CCl \atop O}{>}CCl$. Aus Monochlorcumaron durch Chloraddition[1]). Schmelzp. 25—26°. Siedep. 226—227°.

4-Bromcumaron $C_8H_5OBr = Br \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}CH$. Aus 5-Bromsalicylaldehyd, Chloressigsäure und alkoholischem Kali[1])[2]). Schmelzp. +6°. Siedep. 226°. Spez. Gew. 1,593 bei 15°.

1, 2-Dibromcumaron $C_8H_4OBr_2 = C_6H_4{<}{CBr \atop O}{>}CBr$. Schmelzp. 27°. Siedep. 269 bis 270°. Heiße konz. H_2SO_4 färbt violett[1])[3]).

1, 4-Dibromcumaron $Br \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}CBr$. Aus 4-Bromcumarondibromid

$$Br \cdot C_6H_3{<}{CHBr \atop O}{>}CHBr$$

mit Natriumalkoholatlösung[2]). Schmelzp. 78,5°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

4, 6-Dibromcumaron $Br_2 \cdot C_6H_2{<}{CH \atop O}{>}CH$. Aus 4, 6-Dibromcumarilsäure. Schmelzp. 57,5°. Siedep. 278—280°[4]).

1, 2, 4-Tribromcumaron $C_8H_3OBr_3 = Br \cdot C_6H_3{<}{CBr \atop O}{>}CBr$. Aus 1, 4-Dibromcumaron und Brom in Schwefelkohlenwasserstofflösung[5]). Schmelzp. 115°.

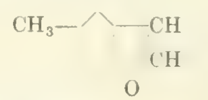
1, 4, 6-Tribromcumaron $Br_2 \cdot C_6H_2{<}{CH \atop O}{>}CBr$. Durch Kochen von 4, 6-Dibromcumarondibromid $Br_2 \cdot C_6H_2{<}{CHBr \atop O}{>}CHBr$ mit Natriumalkoholat[6]). Schmelzp. 119°.

1, 2, 4, 6-Tetrabromcumaron $C_8H_2OBr_4 = Br_2 \cdot C_6H_2{<}{CBr \atop O}{>}CBr$. Durch längeres Einwirken von Brom auf 1, 4, 6-Tribromcumaron[5]). Schmelzp. 134°.

4-Nitrocumaron $C_8H_5O_3N = NO_2 \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}CH$. Durch konz. Salpetersäure auf Cumaron[7]). Schmelzp. 134°.

1-Methylcumaron $C_9H_8O_3 = C_6H_4{<}{CH \atop O}{>}C \cdot CH_3$. Durch trockne Destillation der aus α-Phenoxypropionacetal und gekühltem 88 proz. H_2SO_4 erhaltenen polymeren Methylcumarone[8]). Siedep. 189—191°. Spez. Gew. 1,0505 bei 14°.

4-Methylcumaron



Aus Kresoxylacetal und schmelzender Oxalsäure[8]). Siedep. 197—199°.

5-Methylcumaron $CH_3 \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}CH$. Durch Destillation von 5-Methylcumarilsäure[8]). Siedep. 192—193°.

6-Methylcumaron $CH_3 \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}CH$. Siedep. 190—191°. Angenehm riechendes Öl.

4-Äthylcumaron $C_2H_5 \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}CH$. Aus p-Äthylphenoxyacetal durch konz. Chlorzinklösung[8]). Siedep. 217—218°.

1, 4-Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}C \cdot CH_3$. Siedep. 211—213°. Spez. Gew. 1,0491 bei 10°.

1, 5-Dimethylcumaron $CH_3 \cdot C_6H_3{<}{CH \atop O}{>}C \cdot CH_3$. Siedep. 217—218°. Spez. Gew. 1,051 bei 12°[8]).

---

[1]) Stoermer, Annalen d. Chemie **312**, 316 [1900].
[2]) Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1966 [1900].
[3]) Simonis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 782 [1901].
[4]) Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 424 [1900].
[5]) Simonis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 783 [1901].
[6]) Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1966 [1900].
[7]) Stoermer u. Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2094 [1897].
[8]) Stoermer, Annalen d. Chemie **312**, 272 [1900]. — Stoermer u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1706 [1897].

2, 6-Dimethylcumaron $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} C \cdot CH_3 \\ O \end{cases} CH$. Siedep. 216—217°.

4, 5-Dimethylcumaron $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \begin{cases} CH \\ O \end{cases} CH$.

Vorkommen: Im Steinkohlenteer[1]). Stark lichtbrechendes, angenehm riechendes Öl. Siedep. 221°. Spez. Gew. 1,060 bei 15°.

4, 6-Dimethylcumaron $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \begin{cases} CH \\ O \end{cases} CH$.

Vorkommen: In der Steinkohlenteerfabrikation vom Siedep. 215—225°[2]). Siedep. 221—222°. Spez. Gew. 1,036 bei 16°[3]).

1, 2-Diphenylo-4-Oxycumarin $C_{20}H_{14}O_2 = OH \cdot C_6H_3 \begin{cases} C \cdot C_6H_5 \\ O \end{cases} C \cdot C_6H_5$. Schmelzp. 158—160°[4]).

1-Acetocumarin $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4 \begin{cases} CH \\ O \end{cases} C \cdot COCH_3$. Aus Natriumsalicylaldehyd und Chloraceton[5]). Schmelzp. 75—76°.

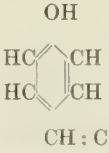
1-Benzoylcumaron $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{cases} CH \\ O \end{cases} C \cdot COC_6H_5$. Salicylaldehyd mit alkoholischem Kali kochen, dazu ω-Bromacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$[6]). Schmelzp. 90—91°.

p-Cumarsäure, p-Oxyzimtsäure.

Mol.-Gewicht 164,08.

Zusammensetzung: 65,82% C, 4,92% H, 29,26% O.

$$C_9H_8O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$



Vorkommen: Im Überwallungsharz der Fichte (Picea vulgaris)[7]), im gelben und roten Acaroid und im Botanylharz von Xanthorea hastile[8]), als Xanthoresinotannolester[9]), in verschiedenen Aloearten[9]).

Bildung: Aus m-Aminozimtsäure mit salpetriger Säure[10]). Beim Kochen von Naringenin[11]).

Darstellung: Man konzentriert die verdünnten, schwefelsauren Auszüge von Cap-Aloe und extrahiert mit Äther[12]).

Physiologische Eigenschaften: Die p-Cumarsäure wird von Mensch, Hund und Kaninchen zu Benzoesäure verbrannt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 206° aus Wasser[13]). Elektrisches Leitungsvermögen[14]). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in

[1]) Boes, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1226.
[2]) Stoermer u. Boes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3019 [1900].
[3]) Stoermer u. Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1709 [1897].
[4]) Japp u. Meldrum, Journ. Chem. Soc. London **75**, 1041 [1899].
[5]) Stoermer u. Schäffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2863 [1903].
[6]) Rap, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 286 [1895].
[7]) Bamberger, Monatshefte f. Chemie **12**, 441 [1891]; **15**, 505 [1894]. — Bamberger u. Landsiedl, Monatshefte f. Chemie **18**, 493 [1897].
[8]) Bamberger, Monatshefte f. Chemie **14**, 333 [1893].
[9]) Tschirch, Die Harze. S. 250, 282—286.
[10]) Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2297 [1882].
[11]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1324 [1885]; **20**, 299 [1887].
[12]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **136**, 31 [1865]. — Eigel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2528 [1887]. — Tschirch u. Pedersen, Archiv d. Pharmazie **236**, 202 [1898].
[13]) Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 66 [1877].
[14]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 277 [1889].

Ligroin. Reduziert nicht Fehling- und Silberlösung. Färbt sich in alkoholischer Lösung goldbraun. Kochen mit H_2SO_4 zersetzt. Schmelzen mit Alkali liefert p-Oxybenzoesäure[1]). Salze[2]).

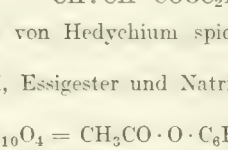
Methyläthersäure, p-Methoxyzimtsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Aus Anisaldehyd mit Natriumacetat und Acetanhydrid. Aus Anisaldehyd, Malonsäure und alkoholischem Ammoniak. Schmelzp. 117°[3]).

p-Methoxyzimtsäureäthylester.

Mol.-Gewicht 206,14.

Zusammensetzung: 69,86% C, 6,86% H, 23,28% O.

$$C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5.$$



Vorkommen: Im Rhizom von Hedychium spicatum[4]), im Sekret von Kaempferia Galanga[5]).

Bildung: Aus Anisaldehyd, Essigester und Natrium[6]). Schmelzp. 48—49°. Siedep.$_{120}$ = 245°.

Acet-p-Cumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Schmelzp. gegen 195°[7]). Geht nach 140stündiger Belichtung durch die Hg-Lampe völlig in die lichtstabe Acetylcumarinsäure über[8]).

3-Nitro-p-Cumarsäure $C_9H_7O_5N = OH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$. Schmelzp. 198°[9]).

[1]) Miller u. Kinkelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1715 [1889].

[2]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **136**, 31 [1865]. — Eigel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2528 [1887]. — Tschirsch u, Pedersen, Archiv d. Pharmazie **236**, 202 [1898].

[3]) Perkin, Jahresber. d. Chemie **1877**, 792. — Eigel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2530 [1887]. — Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2606 [1898]. — Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 511 [1897].

[4]) Thresh, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, Ref. 583 [1884].

[5]) v. Rombourgh, Botan. Centralbl. **90**, 139 [1902]; Bericht d. Firma Schimmel & Co. **1900**, II 39. Chem. Centralbl. **1900**, I, 969.

[6]) Vorländer, Annalen d. Chemie **294**, 295 [1897]. — Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 511 [1897].

[7]) Tiemann u. Herzfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 65 [1877].

[8]) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**. 4865 [1909[.

[9]) Einhorn u. Grabfield, Annalen d. Chemie **243**, 367 [1888].

E. Einbasische Alkohol- und Ketonsäuren.

Von

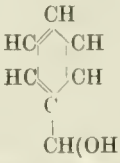
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Mandelsäure, Phenylglykolsäure.

Mol.-Gewicht 152,08.

Zusammensetzung: 63,12% C, 5,31% H, 31,67% O.

$$C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH.$$



Vorkommen: Als Nitril kommt die Mandelsäure im Bittermandelöl vor[1]). Nach Fütterung von d-l-Phenylaminoessigsäure und d-Phenylaminoessigsäure tritt im Harn l-Mandelsäure auf[2])[3]).

Paramandelsäure, racemische Mandelsäure.

Bildung: Durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Blausäure[4]). Durch Kochen von Phenylchloressigsäure[5]). Aus Benzoylformaldehyd durch Erwärmen mit Alkalien[6]). Aus Heptaacetylamygdalin durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol[7]). Aus Benzoylameisensäure mit Milch[8]). Bei der Leberdurchblutung aus Phenylaminoessigsäure[9]).

Darstellung: Die Bisulfitverbindung von Benzaldehyd wird mit Wasser verrieben und mit einer konz. Lösung von Cyankali behandelt. Das entstandene Nitril wird rasch mit konz. Salzsäure verseift[10]).

Physiologische Eigenschaften: Die Mandelsäure soll zum Teil zu Benzoesäure oxydiert werden[2]), zum Teil den Hundeorganismus unverändert passieren[11]). Die Säure soll schwach narkotisch wirken. Mandelsaures Natrium wirkt bei Kaninchen per os und intravenös diuretisch. Nach subcutaner wie stomachaler Darreichung ist die Stickstoffausscheidung vermehrt[12]).

---

[1]) Fileti, Gazzetta chimica ital. **8**, 446 [1878]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, Ref. 296 [1879].

[2]) Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 60 [1883]. — H. u. E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 161 [1882].

[3]) Neubauer, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **95**, 211 [1909].

[4]) Winkler, Annalen d. Chemie **18**, 310 [1836].

[5]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 239 [1881]. — McKenzie u. Clough, Proc. Chem. Soc. London **22**, 91 [1906].

[6]) Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2905 [1887].

[7]) Tutin, Journ. Chem. Soc. London **95**, 663 [1909].

[8]) L. Rosenthaler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **20**, 448 [1910].

[9]) Neubauer u. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 230 [1910].

[10]) Pape, Chem.-Ztg. **20**, 90 [1896].

[11]) Knoop, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 150 [1886].

[12]) Přibam, Centralbl. f. Physiol. **18**, 245 [1904].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 181°. Rhombische Krystalle[1]). Spez. Gew. 1,361 bei 4°[2]). Molekulare Verbrennungswärme[3]), elektrische Leitfähigkeit[4]). Absorption durch Blutkohle[5]), Veresterungsgeschwindigkeit[6]). 100 g Wasser lösen bei 24,2° 20,85 g[7]), bei 20° 15,97 g[8]). Lösungswärme in Wasser —3,1 Cal. Neutralisationswärme[9]). Bei trockner Destillation und Oxydation entsteht Bittermandelöl[10]). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes bilden sich Kohlenoxyd, Kohlensäure, Benzaldehyd[11]), Hydrobenzoin[12]). Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gibt Phenylessigsäure, mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° Phenylbromessigsäure, mit rauchender Salzsäure Phenylchloressigsäure. In konz. H_2SO_4 löst sich rote Mandelsäure gelb, bei 60° dunkelgrau, schließlich schwarz werdend, von 35° an spaltet sich dabei Kohlenoxyd ab[13]). Die Ester bilden sich nach der Fischerschen Methode[14]). Komplexbildung mit Molybdänsäuredihydrat $MoO_3 \cdot 2\,H_2O$[15]).

Durch Penicillium glaucum wird aus einer Lösung von paramandelsaurem Ammoniak die d-Säure abgeschieden und die l-Säure verbrannt, während Saccharomyces ellipsoideus die l-Säure abscheidet.

Paramandelsäure entsteht durch Vermischen von d- und l-Säure, ebenso durch Erhitzen auf 160° im Rohr[16]). Spaltung, Erkennung und Reaktionen der Racemverbindung[17]).

Derivate: $NH_4 \cdot C_8H_7O_3$[18]). — $Mg \cdot (C_8H_7O_3)_2$. — $Ca \cdot (C_8H_7O_3)_2$[19]). — $Ba \cdot (C_8H_7O_3)_2$. — $Zn \cdot (C_8H_7O_3)_2$. — d-Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_8O_3$[20]).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 56°[21]).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 37°[19]). Siedep. 253 bis 255°[22]). Leberlipase wirkt auf die optisch aktive Mischung beider Mandelsäureester so ein, daß die r-Komponente rascher hydrolysiert wird als die l-Komponente. Dadurch wird der Prozentgehalt an d-Mandelsäure größer als an l-Säure, daß die Mischung optisch aktiv war. Nähern sich die Mengen bei fortschreitender Reaktion bis zum Gleichgewicht, so geht die optische Aktivität verloren und die Mischung ist wieder optisch inaktiv[23]).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$. Schmelzp. 71—72°. Entsteht aus den Estern durch Verseifen[24]).

Äthyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot COOH$. Zähe Masse, gibt amorphe Salze.

p-Methoxymandelsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Schmelzp. 108 bis 109°. Durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge. Zur racemischen Spaltung

[1]) Claissen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 847 [1877].
[2]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1612 [1879].
[3]) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [II] **50**, 390 [1894].
[4]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 184, 272 [1889]. — White u. Jones, Amer. Chem. Journ. **44**, 159 [1910].
[5]) Freundlich, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 385 [1908].
[6]) Kailan, Monatshefte f. Chemie **28**, 1187 [1907].
[7]) Rimbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2387 [1899].
[8]) Lewkowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1566 [1883]. — Schloßberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1086 [1900].
[9]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 185 [1886].
[10]) Liebig, Annalen d. Chemie **18**, 321 [1836].
[11]) Miller u. Hofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 429 [1894].
[12]) Walker, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1279 [1896].
[13]) Bistrzycki u. Siemiradzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 51 [1906].
[14]) Acree, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2764 [1904].
[15]) Rimbach u. Wintgen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **74**, 233 [1910].
[16]) Lewkowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1565, 2722 [1883].
[17]) Rimbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2387 [1899]. — Schloßberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1086 [1900]. — Adriani, Zeitschr. f. physikal. Chemie **33**, 468 [1900]. — Ulpiani u. Condelli, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 359 [1900]. — Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 968 [1899].
[18]) Duparc u. Pearce, Zeitschr. f. Krystallographie **27**, 611 [1897].
[19]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 968 [1899].
[20]) Duparc u. Pearce, Chem. Centralbl. **1897**, I, 456.
[21]) Zincke u. Breuer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 636 [1880]. — Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 259 [1895].
[22]) C. Bayer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 389 [1884].
[23]) Dakin, Proc. Chem. Soc. London **19**, 161 [1903]. — Journ. of Physiol. **32**, 199 [1909].
[24]) R. Meyer u. Bougr, Annalen d. Chemie **220**, 44 [1893].

wird das Cinchoninsalz dargestellt und die Lösung desselben geimpft mit d-p-methoxymandelsaurem Cinchonin. Es krystallisiert zuerst das d-Salz (Schmelzp. 160°) und bei weiterer Krystallisation das l-Salz (Schmelzp. 174—175°) aus. Die entsprechenden Säuren schmelzen beide bei 104—106°[1]).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOC_2H_5$. Aus Cyanhydrin wird der salzsaurer Iminoäther dargestellt[2]). Schmelzp. 47—48°.

Mandelsäurementholester $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOC_{10}H_{19}$. Schmelzp. 85 bis 86°. Siedep.$_{30}$ = 225°. Federartige Krystalle. $[\alpha]_D^{20} = -74.2°$ ($c = 10{,}89$) in ätylalkoholischer Lösung[3]). Bei der Verseifung mit Alkali in zwei Fraktionen ist das zuerst erhaltene Produkt rechtsdrehend, das weitere Produkt linksdrehend[4]), was jeweils von der verwendeten Alkalimenge abhängt[3]). Bei der Verseifung mit überschüssigem Alkali resultiert die r-Säure, mit der zur Hälfte berechneten Menge die d-Säure, mit etwas mehr als der zur Hälfte berechneten Menge die l-Säure als erstes Produkt[5]).

Eugenoläthersäure $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OC_6H_3) \cdot (OCH_3) \cdot (C_3H_5) \cdot COOH$. Schmelzp. 101—102°[6]).

Acetylmandelsäure $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot COOH$. Aus Mandelsäure mittels Acetylchlorid[7]) oder Essigsäureanhydrid[8]). Schmelzp. 73,5 —74°[9]). Schmelzp. 52 bis 53° + $\frac{1}{2}$ H_2O, 76° wasserfrei[8]). Schmelzp. 80°[7])[10]).

Chlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot COCl$. Siedep.$_{10}$ = 129°[7]). Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid Triphenylvinylalkohol $C_{20}H_{16}O$[11]). Amid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CONH_2$. Schmelzp. 112—113°[7]).

Menthylester $C_{20}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot COOC_{10}H_{19}$. Aus r-Mandelsäure-l-menthylester mit Acetylchlorid[12]). Farbloses Öl. Siedep.$_{7}$ = 205°. $[\alpha]_D^{13,5} = -57°$ ($c = 9{,}128$ in Alkohol). Liefert bei partieller Verseifung mit alkoholischer Kalilauge d-Mandelsäure, die unverseiften Anteile liefern dann l-Mandelsäure.

Mandelsäureamid $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CONH_2$. Aus dem Nitril mit rauchender Salzsäure[13]).

Mandelsäurenitril.

Mol.-Gewicht 133,08.

Zusammensetzung: 72,14% C, 5,31% H, 12,02% O, 10,53% N.

$C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$.

Vorkommen: Im Bittermandelöl[14]); in der Rinde von Prunus seratina[15]).

Bildung: Beim Abdampfen einer Mischung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure[16]), durch Übergießen von Cyankalium mit Bittermandelöl und Salzsäure[17]).

Darstellung: Durch Einwirkung von Cyankaliumlösung auf die Natriumbisulfitverbindung des Benzaldehyds[18]).

[1]) E. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3172 [1904].
[2]) Tiemann u. Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1976 [1881].
[3]) Mc Kenzie, Proc. Chem. Soc. London **20**, 41 [1904].
[4]) Marckwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2133 [1899].
[5]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. London **85**, 378 [1904].
[6]) Majert, D. R. P. 82 924. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1273.
[7]) Anschütz u. Böcker, Annalen d. Chemie **368**, 53 [1909].
[8]) Kaufler u. Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3858 [1909].
[9]) Naquet u. Luginin, Annalen d. Chemie **139**, 302 [1865].
[10]) Mc Kenzie u. Humphries, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1105 [1909].
[11]) Anschütz u. Förster, Annalen d. Chemie **368**, 89 [1909].
[12]) Mc Kenzie u. Humphries, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1105 [1909].
[13]) Tiemann u. Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1967 [1881]. — Biedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4083 [1891]. — Pulvermacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2212 [1892].
[14]) Fileti, Gazzetta chimica ital. **8**, 446 [1878]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, Ref. 296 [1879].
[15]) Belding Power u. Moore, Journ. Chem. Soc. London **95**, 243 [1909].
[16]) Voelckel, Annalen d. Chemie **52**, 361 [1844].
[17]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 239 [1881]. — Auld, Journ. Chem. Soc. **95**, 927 [1909]. — Feist, Archiv d. Pharmazie **248**, 101 [1910]. — Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **248**, 105 [1910].
[18]) Hofmann u. Schoetensack, D. R. P. 85 250. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 160.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Öl, das bei —10° erstarrt[1]). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure Salmiak und Mandelsäure, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Phenylchloressigsäure. Spaltet sich bei 170° in Blausäure und Bittermandelöl. Giebt in ätherischer Salzsäure $C_{16}H_{12}ON_2$[2]), und beim Stehen mit konz. Salzsäure das Amid und Mandelsäurebenzylidenamid. Kondensiert mit Urethan[3]), mit Ammoniak und Methylamin. Mit Hydrazin entsteht Phenylessigsäurenitril. Konz. H_2SO_4 färbt scharlachrot[4]). Überführung in Glucoside[5]).

Ca-Verbindung aus Benzaldehyd und Calciumcyanid[6]). Acidylverbindungen[7]).

Acetylmandelsäurenitril $C_{10}H_{10}ON = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CN$. Siedep.$_{25}$ = 152°. Dickes Öl. Giebt bei Reduktion mit Natrium und Äther Benzoin[8]).

4-Chlormandelsäure $C_8H_7O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Schmelzp. 112—113°[9]).

2, 5-Dichlormandelsäure $C_8H_6O_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Schmelzp. 84°[10]).

4-Brommandelsäure $C_8H_7O_3Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Schmelzp. 118°[9])[11]).

4-Jodmandelsäure $C_8H_7O_3J = C_6H_4J \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Schmelzp. 135°[12]).

Nitromandelsäure $C_8H_7O_5N = C_6H_4(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot COOH$. o-Verbindung Schmelzp. 140°[13]). m-Verbindung Schmelzp. 119—120°[14]). p-Verbindung Schmelzp. 126°[13]).

Links-Mandelsäure. Bei der Bildung des Mentholesters der r-Mandelsäure wird zunächst der d-Mandelsäurementholester gebildet und die l-Mandelsäure läßt sich abscheiden[15]). Schmelzp. 133,8°[16]). Spez. Gew. 1,341[17]). Bei 20stündigem Erhitzen auf 150—160° tritt schwache Rechtsdrehung auf[18]).

$K \cdot C_8H_7O_3$[19]) wird durch leichtes Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge racemisiert.

$Mg \cdot (C_8H_7O_3)_2$[20]) leichter in heißem Wasser löslich als das Salz der r-Säure.

Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_8O_3$. Schmelzp. 165°[20]), Löslichkeit[21]).

Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_8H_8O_3$. Schmelzp. 97—98°[20]).

Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_8H_8O_3$. Schmelzp. 184—185°[20]).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOCH_3$. Drehung[22]).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$. Schmelzp. 63—64°[23]).

Acetylmandelsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot COOH$. Aus l-Mandelsäure und Acethylchlorid. Schmelzp. 96,5 — 98° $[\alpha]_D^5$ = — 157,7° (c = 2,22 in Alkohol)[24]).

Rechts-Mandelsäure. Durch Erhitzen von r-mandelsaurem Cinchonin tritt Spaltung ein, das d-Salz krystallisiert aus, das l-Salz bleibt in Lösung[25]). Erhitzen von r-mandelsaurem Brucin liefert d-Mandelsäure[26]). Lösung von r-Mandelsäure mit Cinchonin in Wasser wird

[1]) Tiemann u. Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1967 [1881].
[2]) Minovici, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2206 [1899].
[3]) Lehmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 366 [1901].
[4]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2701 [1899].
[5]) Ciamician u. Ravenna, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **18**, II, 594 [1909].
[6]) Franzen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3293 [1909].
[7]) Francis u. Davis, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1403 [1909].
[8]) Michael u. Jeanprêtre, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1681 [1892].
[9]) Collet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 70 [1899].
[10]) Gnehm u. Schuele, Annalen d. Chemie **299**, 350 [1898].
[11]) Soedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3467 [1892].
[12]) Schweitzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 997 [1891].
[13]) Engler u. Zieke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 208 [1889].
[14]) C. Beyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 395 [1884].
[15]) Marckwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3120 [1899].
[16]) Lewkowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1571 [1883].
[17]) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1700 [1896]; **30**, 2892 [1897].
[18]) Marckwald u. Paul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3654 [1906].
[19]) Mc Kenzie, Proc. Chem. Soc. London **20**, 41 [1904].
[20]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 969 [1904].
[21]) Rimbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2390 [1899].
[22]) Guye u. Aston, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 196 [1897].
[23]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 761 1904]. — Roth, Journ. Chem. Soc. London **75**, 761 1904].
[24]) Mc Kenzie u. Humphries, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1105 [1909].
[25]) Rimbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2385 [1899]. — Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 966 [1904].
[26]) Marckwald u. Paul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 810 [1905].

geimpft mit d-mandelsaurem Cinchonin. Schmelzp. 133,8°[1]), monoklin-hemiedrische Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 24,2° 10,82 g. In Chloroform leichter löslich als r-Säure[2]). Drehungsvermögen[3]), Rotationsvermögen[1]). Kochen führt nach 17 Stunden in 10 proz. Kalilauge über in r-Mandelsäure[2]). Salze[4]).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Schmelzp. 93°[5]).

o-Oxymandelsäure $C_8H_8O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Aus Salicylaldehyd, Blausäure und Salzsäure[6]). Sirup, Glykosid des Nitrils = Helicincyanhydrin $C_{14}H_{17}O_7N = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Schmelzp. 176°[7]).

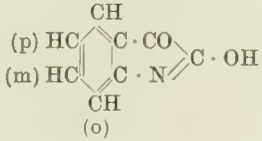
p-Oxymandelsäure $C_8H_8O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Aus Methoxyacetophenon mit alkalischer Permanganatlösung entsteht p-Methoxyphenylglyoxylsäure, die beim Erhitzen mit Alkali auf 170° p-Oxyphenylglyoxylsäure gibt. Durch Reduktion mit Na-Amalgam entsteht d, l-p-Oxymandelsäure + H_2O. Aus Wasser Blättchen. Schmelzp. 89—90°. Cinchoninsalz zersetzt sich mit Ammoniak zur l-Oxymandelsäure $C_8H_8O_4 + {}^1/_2\,H_2O$. Die Mutterlauge gibt d-Oxymandelsäure + ${}^1/_2\,H_2O$. Schmelzp. 103—104° aus Wasser. $[\alpha]_D$ in 1,5 proz. Lösung = ±144,4°[8]).

Isatin, Anhydrid der o-Aminobenzoylameisensäure.

Mol.-Gewicht 147,06.

Zusammensetzung: 65,28% C, 3,43% H, 21,76% O, 9,53% N.

$$C_8H_5NO_2 = C_6H_4\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}C \cdot OH = C_6H_4\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}CO\ [9])$$



Vorkommen: Im Javaindigo[10]).

Bildung: Aus Indigo $C_{16}H_{10}N_2O_2$ durch Oxydation mittels Salpetersäure oder Chromsäure[11]); entsteht ferner durch Oxydation von Indoxyl $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}CH$[12]); aus Indol $C_6H_4\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}CH$ durch Oxydation mit Perhydrol[13]); aus Indoxylsäure $C_6H_4\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}CH \cdot COOH$ durch den Luftsauerstoff[14]); aus Aminooxindol $C_6H_4\begin{matrix}CH(NH_2)\\NH\end{matrix}CO$ durch salpetrige Säure und Eisen- oder Kupferchlorid[15]); aus o-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4(NO_2) \cdot C \equiv C \cdot COOH$ durch Kochen mit Alkalien[16]); aus N-Oxydioxindol $C_6H_4\begin{matrix}CH \cdot OH\\N \cdot OH\end{matrix}CO$[17]); durch Erhitzen von Phenylglycin $C_6H_5NHCH_2COOH$ mit Alkalien über 200° unter Luftzutritt[18]); beim

---

[1]) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2386 [1899].
[2]) Holleman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 324 [1896].
[3]) Rimbach, Zeitschr. f. physikal. Chemie **28**, 251 [1899].
[4]) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 967 1904].
[5]) Tiemann u. Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1976 [1881]. — Minovici, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2208 [1899].
[6]) Plöchl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1317 [1881]. — Bayer u. Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 974 [1884].
[7]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 630 [1901].
[8]) Ellinger u. Kotake, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 402 [1910].
[9]) Oddo, Journ. de Chim. phys. **4**, 386 [1906]. — Hartley u. Dobbie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 647 [1899].
[10]) Perkin, Proc. Chem. Soc. London **23**, 30 [1907].
[11]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **24**, 11 [1841]. — Laurent, Journ. f. prakt. Chemie **25**, 434 [1842].
[12]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 107 719; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1112.
[13]) Porcher, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 526 [1909].
[14]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **95**, 847 [1909].
[15]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1228 [1878].
[16]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2259 [1880].
[17]) Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 470 [1909].
[18]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 105 102; Chem. Centralbl. **1900**, I, 237.

Erhitzen von Nitrophenylbrenztraubensäure $NO_2 \cdot C_6H_4CH_2CO \cdot COOH$ mit NaOH[1]); aus Indigodianilid durch Oxydation[2]); aus Isatin-α-Anilid $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ CO \end{matrix} C \cdot NHC_6H_5$ durch Mineralsäuren[3]); aus Oxindolcarbonsäure durch CrO_3 und Eisessig[4]); aus Isatogensäure $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C \cdot COOH \\ | \\ N—O \end{matrix}$[5]) oder deren Äthylester[6]); aus Carbostyril $C_6H_4(C_3H_2N \cdot OH)$[7]) oder Nitroso-γ-Oxycarbostyril[8]); aus Anthroxansäure $C_6H_4 \begin{matrix} C—COOH \\ | \quad \diagup \\ N \quad O \end{matrix}$ beim Erwärmen mit Ammoniak und Ferrosulfatlösung[9]); aus Thiooxanilsäureamid durch konz. H_2SO_4[10]); aus Oxalsäureimidchloriden[11]); aus o-Nitromandelsäure $C_6H_4(NO_2) \cdot CH \cdot (OH) \cdot COOH$ durch Reduktion und darauffolgende Behandlung mit Mineralsäuren[12]).

Darstellung: Fein zerriebener Indigo wird in heißer wässeriger Suspension mittels Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) oxydiert[13]). Zur Reinigung löst man das Isatin in Alkali und fällt mit HCl[14]). — Oder man kocht o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien oder alkalischen Erden (Baeyer). — Darstellung aus o-Nitromandelsäure (Kalle & Co.).

Nachweis: Thiophenhaltiges Benzol gibt mit einer Lösung von Isatin in konz. H_2SO_4 die charakteristische Blaufärbung der Indopheninbildung. Verdünnte, wässerige Isatinlösungen geben mit Phenylhydrazin beim Erwärmen einen Niederschlag von Isatinphenylhydrazin.

Physiologische Eigenschaften: Isatin ruft per os verabreicht eine Vermehrung der Kynurensäure im Hundeharn hervor; Auftreten eines braunen Farbstoffes (auch im menschlichen Harn)[15]). Isatin als Nährstoff für Aspergillus niger[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbrote, monokline Prismen vom Schmelzp. 200—201°; 197—198°. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 867,4 Cal. Spektrochemisches Verhalten[17]). Salzbildung[18]). Löslich in heißem H_2O, sehr leicht in heißem Alkohol, wenig in Äther. Konz. HNO_3 oxydiert zu Oxalsäure, verdünnte HNO_3 zu Nitrosalicylsäure, ebenso salpetrige Säure in wässeriger Suspension[19]), bei Gegenwart von Alkohol entsteht Benzoesäure[20]). CrO_3 und Essigsäure führt zu Anthranilcarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} NH \cdot CO \\ | \\ CO \cdot O \end{matrix}$. Durch die Kalischmelze entsteht Anilin. Chlor oder Brom wirken substituierend ein. Zinkstaub reduziert in essigsaurer Lösung zu Hydroisatin $C_{16}H_{12}N_2O_4$, in wässeriger Lösung bei Gegenwart von etwas HCl zu Dioxindol $C_6H_4 \begin{matrix} CH \cdot OH \\ | \\ NH \end{matrix} CO$[21]). Natriumamalgam reduziert zu Dioxindol, in saurer Lösung zu Hydroisatin, Schwefelammonium oder Zink und H_2SO_4 reduzieren gleichfalls zu Isatyd; Schwefelwasserstoff zu Dithioisatyd, Jodwasserstoffsäure (1,4) bei 100° zu Isatyd, bei 140° zu Isaton $C_{32}H_{24}N_4O_3$, Isatochlorin $C_{32}H_{24}N_4O_5$ und Isatopurpurin $C_{32}H_{28}N_4O_3$[22]).

[1]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1038 [1897].
[2]) Grandmougin u. Dessoulavy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3636 [1909].
[3]) Geigy & Co., D. R. P. 113 979; Chem. Centralbl. **1900**, II, 929.
[4]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 657 [1896].
[5]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1742 [1881].
[6]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 55 [1882].
[7]) Friedländer u. Ostermaier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1921 [1881].
[8]) Baeyer u. Homolka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2217 [1883].
[9]) Schillinger u. Wleügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2224 [1883].
[10]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3708 [1904].
[11]) Bauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2650 [1907].
[12]) Kalle & Co., D. R. P. 184 693 u. 189 841 [1906].
[13]) Knop, Jahresber. d. Chemie **1865**, 580. — Knape, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 211 [1891]. — Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 976 [1884].
[14]) Hofmann, Annalen d. Chemie **53**, 11 [1845].
[15]) Niggeler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3**, 67 [1873].
[16]) Czapek, Beiträge f. d. ges. Physiol. u. Pathol. **3**, 47 [1903].
[17]) Hartley u. Dobbie, Journ. Chem. Soc. London **75**, 647 [1899]. — Korczyński u. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4331 [1902].
[18]) Ruhemann, Journ. Chem. Soc. London **95**, 984 [1909].
[19]) Hofmann, Annalen d. Chemie **115**, 280 [1860].
[20]) Baeyer u. Knop, Annalen d. Chemie **140**, 4 [1866].
[21]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1309 [1879].
[22]) Schützenberger, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 629.

PCl_5 erzeugt Isatinchlorid. Alkohol und KCN verändern Isatin nicht (Unterschied von Diketonen)[1]).

Isatin verbindet sich mit Alkalidisulfiten, mit Kohlenwasserstoffen, mit Phenolen oder Ketonen, mit Hydroxylamin, o-Phenylendiamin[2]), Äthylamin[3]), mit Pyrrol[4]); Ammoniakverbindungen des Isatins (Laurent); Toluolverbindungen[5]); mit Propionsäureanhydrid entsteht Propionylisatin (Schmelzp. 141°)[6]); Bildung eines Isatinderivates (Chlorisatin?) vom Schmelzp. 140° aus Albumin[7]). Der Wasserstoff der Iminogruppe kann durch Metalle, Alkohol-, oder Säureradikale ersetzt werden, die salzartigen Verbindungen sind wenig beständig und gehen beim Erwärmen leicht in isatinsaure Salze über.

Salze: [8]) N-Isatinnatrium: $C_8H_4NaO_2N$. — $C_8H_4KO_2N$. — $C_8H_3O_2NH \cdot Hg \cdot HN \cdot O_2H_3C_8$. — $(C_8H_4NO_2)_2Cu(NH_3)_2$. — $C_8H_4AgNO_2$. — $C_8H_4Ag \cdot NO_2 \cdot NH_3$.

α-Phenylhydrazon: $C_{14}H_{11}ON_3$, rote Nadeln aus Aceton vom Schmelzp. 239° [9]).

Derivate: Vom Isatin leiten sich zwei Reihen isomerer Derivate ab, entsprechend den Formeln $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}C \cdot (OH)$ und $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}CO$ (Pseudoisatin, nicht in freiem Zustande bekannt; N-Derivate).

Methylisatin $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N\end{smallmatrix}C \cdot OCH_3$ aus Isatinsilber und Methyljodid[10]) [11]). Rote Prismen aus Benzol vom Schmelzp. 101—102°. Löslich in Äther, weniger in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Geht beim Aufbewahren in Methylisatoid $C_8H_4NO \cdot OCH_3 + C_8H_4NO \cdot OH$ über. Schmelzp. 219° unter Zersetzung.

N-Methylisatin $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N \cdot CH_3\end{smallmatrix}CO$. Aus Dibrommethyloxindol durch Kochen mit H_2O [12]) oder aus dem Na-Salz und CH_3J [11]). Rote Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 134°.

N-Äthylisatin $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N \cdot C_2H_5\end{smallmatrix}CO$. Aus Pseudoisatinoximdiäthyläther durch Reduktion und darauffolgende Oxydation[13]); aus dem Natriumsalz und C_2H_5J [11]). Rote Krystalle aus Äther vom Schmelzp. 95°. Löslich in Alkohol oder heißem H_2O. Geht durch Alkali in N-Äthylisatinsäure $NH(C_2H_5)C_6H_4COCOOH$ über; diese Säure entsteht auch aus N-Äthyl-3, 3-Dichloroxindol durch NaOH [14]).

N-Benzylisatin $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N \cdot (CH_2C_6H_5)\end{smallmatrix}CO$. Aus benzylindolcarbonsaurem Natrium durch Natriumhypochlorit[15]). Rote Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 131°. Löslich in Alkohol oder Äther.

N-Acethylisatin $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N \cdot (COCH_3)\end{smallmatrix}CO$. Aus Isatin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid[16]). Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 141°. Löslich in Alkohol.

N-Benzoylisatin $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\N \cdot (COC_6H_5)\end{smallmatrix}CO$. Aus dem Natriumsalz und Benzoylchlorid[11]) oder aus Isatin durch C_6H_5COCl [17]), ferner beim Erhitzen von Benzoylisatinsäure

[1]) Jourdan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 660 [1883].
[2]) Marchlewski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 407 [1899].
[3]) Haslinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3598 [1907].
[4]) Liebermann u. Häse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2847 [1905].
[5]) Geigy & Co., D. R. P. 115 465; Chem. Centralbl. **1901**, I, 71.
[6]) H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **26**, 1311 [1905].
[7]) Gnezda, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 517 [1901].
[8]) Laurent, Journ. f. prakt. Chemie **35**, 108 [1845]. — Baeyer u. Oekonomides, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2093 [1882]. — Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 235 [1907]. — Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1291 [1907]. — Deussen, Heller u. Nötzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1300 [1907].
[9]) Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1291 [1907]. — Heller u. Sourlis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 373 [1908]. — Fulda, Monatshefte d. Chemie **23**, 907 [1902].
[10]) Baeyer u. Oekonomides, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2093 [1882].
[11]) Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1291 [1907].
[12]) Colman, Annalen d. Chemie **248**, 116 [1888]. — E. Fischer u. Heß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 564 [1884].
[13]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2193 [1883].
[14]) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2813 [1897].
[15]) Antrick, Annalen d. Chemie **227**, 364 [1885].
[16]) Camps, Archiv d. Pharmazie **237**, 687 [1899].
[17]) Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2762 [1903].

für sich oder mit Essigsäureanhydrid[1]). Nadeln aus Eisessig vom Schmelzp. gegen 206°. Schwer löslich in Alkohol oder Äther.

Isatinchlorid $C_6H_4\overset{CO}{\underset{N}{}}C\cdot Cl$ aus Isatin durch PCl_5 in Benzol[2]). Nadeln vom Schmelzp. 180° unter Zersetzung. Löslich in Äther mit blauer Farbe. Zersetzt sich an feuchter Luft. Verbindet sich mit Oxindol zu Indirubin $NH\overset{CO}{\underset{C_6H_4}{}}C:C\overset{CO}{\underset{NH}{}}C_6H_4$[3]).

Chlorisatin $C_8H_4ClNO_2$[4]). m-Chlorderivat aus Indigo oder Isatin durch Chlor[4]); gelbe Prismen vom Schmelzp. 243° unter Zersetzung. Wenig löslich in H_2O oder Alkohol. 2. p-Chlorderivat aus 3-Chlorcarbostyril durch $KMnO_4$[5]). Gelbrote Krystalle vom Schmelzp. 247—248°.

Bromisatin $C_8H_4BrNO_2$. m-Derivat aus Isatin durch Bromwasser[4]). Prismen vom Schmelzp. 255°. — Dibromisatin. Schmelzp. 248—250°[6]).

Nitroisatin $C_8H_4(NO_2)NO_2$. Aus Isatin durch Salpeter in konz. H_2SO_4-Lösung bei 0°[7]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 226—230°. Löslich in Alkohol, schwer in H_2O.

Isatinsulfonsäure $C_6H_4\cdot NO_2\cdot HSO_3 + 2H_2O$. Durch Oxydation von Indigocarmin[8]). Gelbe, krystallinische Masse; in Alkohol schwerer löslich als in H_2O, unlöslich in Äther.

o-Methylisatin $C_6H_3(CH_3)\overset{CO}{\underset{NH}{}}CO$. Rote Nadeln aus Alkohol oder H_2O vom Schmelzp. 266°[9]).

p-Methylisatin $C_6H_3(CH_3)\overset{CO}{\underset{NH}{}}CO$. Rote Blätter aus H_2O vom Schmelzp. 155°[9]).

6(?)-Methylisatin $C_6H_3(CH_3)\overset{CO}{\underset{NH}{}}CO$. Rote Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 165°.

Isatin-ν-Anilid $C_6H_4\overset{CO}{\underset{N}{}}C\cdot NHC_6H_5$ oder $C_6H_4\overset{CO}{\underset{NH}{}}C:N\cdot C_6H_5$. Aus Diphenyloxalamidinthioamid[10]). Dunkle Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 126°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Indigodarstellung über Thioisatin[11]).

Isatoxim (Nitrosooxindol) $C_6H_4\overset{C:(NOH)}{\underset{N}{}}C\cdot(OH)$. Aus Isatin und Hydroxylamin[12]). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 197—202° unter Zersetzung; 198—200°[13]). Löslich in Alkohol, in H_2O schwerer. — Acetylisatindioxim. Nadeln vom Schmelzp. 239° unter Zersetzung[14]).

Dioxindol $C_6H_4\overset{CH(OH)}{\underset{NH}{}}CO$. Aus Isatin durch Kochen einer mit Salzsäure versetzten wässerigen Lösung mit Zinkstaub[15]); aus Isatin durch Eisessig und Zinkstaub[16]); aus o-Nitromandelsäure[16]). Prismen aus Alkohol oder H_2O. Schmelzp. 180°; 170° (sintert bei 160°). Löslich in Alkohol oder H_2O. Leicht oxydierbar zu Isatin. Dioxindol ruft nach subcutaner Eingabe bei Kaninchen keine Indicanvermehrung hervor; im Hunde- oder Menschenharn tritt nach Einnahme per os im Harn ein Farbstoff auf[17]). Dioxindol schmeckt bitter. Tiophen und konz. H_2SO_4 färben allmählich blau; heiße Barytlösung färbt violett. Benzoylierung des Dioxindols[18]); kann auch aus der Dibenzoylverbindung dargestellt werden[19]).

[1]) Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 774 [1891].
[2]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 456 [1879].
[3]) Wahl u. Bayard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 716 [1909].
[4]) Hofmann, Annalen d. Chemie **53**, 12 [1845].
[5]) Einhorn u. Lauch, Annalen d. Chemie **243**, 346 [1888].
[6]) Kalle & Co., D. R. P. 39 613 [1908].
[7]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1312 [1879].
[8]) G. u. A. Schlieper, Annalen d. Chemie **120**, 1 [1861].
[9]) Bauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2650 [1907].
[10]) Geigy u. Co., D. R. P. 113 980; Chem. Centralbl. **1900**, II, 929.
[11]) Geigy & Co., D. R. P. 131 934 [1901]. — Rahtjen, D. R. P. 175 423 [1905].
[12]) Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1031 [1896]. — Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 518 [1883]. — Baeyer u. Comstock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1706 [1883].
[13]) Wieland u. Gmelin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3512 [1908].
[14]) Kozak, Anzeiger d. akadem. Wissenschaften Krakau **1909**.
[15]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1312 [1879].
[16]) Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 938 [1904]; **39**, 2339 [1906].
[17]) Masson, Jahresber. d. Tierchemie **4**, 221 [1875].
[18]) Heller u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2334 [1906].
[19]) Heller u. Sourlis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 373 [1908].

Ein Dioxindol (1, 2-), welches aus o-Nitrophenylessigsäure durch Reduktion entsteht vom Schmelzp. 126° (aus H_2O), unterscheidet sich von dem aus Isatin dargestellten durch größere Luftbeständigkeit, ferner dadurch, daß es mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, und daß es auf Ammoniakzusatz in alkoholischer Lösung keine Violettfärbung gibt[1]).

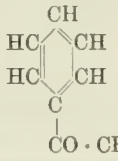
Hydroisatin (Isatyd) $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH\cdot OH\\NH\end{matrix}\end{>}C\begin{<}\begin{matrix}O\\-\end{matrix}\end{>}O\begin{>}\begin{matrix}-\\C\end{matrix}\begin{<}\begin{matrix}C:O\\NH\end{matrix}\end{>}C_6H_4$. Aus Isatin durch Reduktion mittels Eisessig und Zinkstaub[2]). Schuppen aus Dimethylanilin vom Schmelzp. 245° unter Zersetzung. Gibt die Indopheninreaktion. Wird leicht zu Isatin oxydiert.

Benzoylessigsäure.

Mol.-Gewicht 164,08.

Zusammensetzung: 65,82% C, 4,92% H, 29,26% O.

$$C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH.$$



Vorkommen: Im Palmendrachenblut als Resitannolester[3]). Im Harn von Katzen nach Fütterung großer Gaben Phenylpropionsäure[4]).

Bildung: Aus der β-Äthoxyzimtsäure oder ihrem Ester durch Behandeln mit Salzsäure[5]). Der Äthylester entsteht beim Kochen von Diazoessigsäureäthylester mit Benzaldehyd und Toluol[6]). Aus α-Bromzimtsäureester mit konz. H_2SO_4 und dann mit Wasser[7]). Durch Vermischen von Acetophenon mit Diäthylcarbonat und Natriumäthylat[8]). Bei 3wöchigem Einwirken von Kohlensäure auf die in abs. Äther suspendierte Natriumverbindung des Acetophenons[9]).

Darstellung: Auf Phenylpropiolsäureäthylester läßt man 24 Stunden lang verdünnte Natronlauge wirken; die mit H_2SO_4 bei 0° übersättigte Lösung wird mit Äther extrahiert[10]).

Physiologische Eigenschaften: Das Natriumsalz bewirkt beim Kaninchen per os und intravenös eine Diurese, stärker als nach Kochsalz; ebenso auch subcutan, stärker als nach Glaubersalz. Dabei nimmt die Eiweißzersetzung bedeutend zu[11]). Bei intravenöser Darreichung von Phenyl-β-alanin an Katzen entsteht sie intermediär, um über Acetophenon und Benzoesäure als Hippursäure ausgeschieden zu werden[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 102—103° unter Zersetzung, Abgabe von Kohlensäure. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt violett. Erhitzen für sich oder mit H_2SO_4 spaltet in Acetophenon und Kohlensäure, mit Alkalien in Benzoesäure und Acetophenon. Lösung in konz. H_2SO_4 goldgelb, verschwindet beim Erhitzen.

Derivate: Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOCH_3$. Flüssig[12]).

$Na\cdot C_{10}H_9O_3$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr beständig.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$.

Darstellung: Natriumbenzoylacetessigester wird kurz in wässeriger Lösung auf 35—40° erwärmt mit Salmiak und Ammoniak (10%). Die Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt[13]).

[1]) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3921 [1908].
[2]) Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 938 [1904].
[3]) Tschirch, Die Harze. S. 269.
[4]) Dakin, Journ. of biol. Chemistry **6**, 203, 221, 235 [1909].
[5]) Leightan, Amer. Chem. Journ. **20**, 137 [1898].
[6]) Buchner u. Curtius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2373 [1885].
[7]) Michael u. Brocone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1393 [1886].
[8]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 656 [1887]; D. R. P. 40747. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **1**, 217.
[9]) Beckmann u. Paul, Annalen d. Chemie **266**, 17 [1891].
[10]) Bayer u. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2128 [1883]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. London **45**, 174 [1884].
[11]) Přibam, Centralbl. f. Physiol. **18**, 245 [1904].
[12]) Perkin u. Calman, Journ. Chem. Soc. London **49**, 154 [1886].
[13]) Claisen, Annalen d. Chemie **291**, 71 [1896].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep.$_{18}$ = 159—165°. Siedep. 265—270° unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung. Spez. Gew. 1,1311 bei 4°, spez. Gew. 1,1219 bei 15°, spez. Gew. 1,0896 bei 100°. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Magnetisches Drehungsvermögen: 16,39 bei 18,8 [1]. Absorption elektrischer Schwingungen, bei gewöhnlicher Temperatur Mischung von $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ und $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$ [2]. Dielektrizitätskonstante [3]. Eisenchloridreaktion unter dem Einfluß der Lösungsmittel [4]. Riecht nach Acetessigester. Zersetzung durch kochenden Alkohol [5]. Kochen mit verdünnter H_2SO_4 spaltet in Alkohol, Acetophenon und Kohlensäure. Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Verbindet sich bei 0° mit 1 Mol. Ammoniak, beim Stehen mit Ammoniak wird β-Aminozimtsäureamid gebildet. Vereinigt sich mit Benzylidenanilin [6]. Gibt mit Phosphorpentachlorid α-Chlorzimtsäurechlorid. Natriumamalgam liefert β-Phenylmilchsäure [7]. Jod wirkt auf das Natriumsalz unter Bildung von Dibenzoylbernsteinsäureester. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Phenyluracil, mit Thiocarbanilid Benzoylessigsäureanilid, mit Pyrogallol β-Phenyldaphnetin. $Na \cdot C_{11}H_{11}O_3 \cdot NH_3 \cdot C_{11}H_{11}O_3$ [8]. $Cu \cdot (C_{11}H_{11}O_3)_2$ [9]. $Cu[O \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5]_2$, neutrale Verbindung. Schmelzp. 182—183° [10]. $C_6H_5 \cdot C(O \cdot Cu \cdot O \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$, basische Verbindung.

Acetat $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot COCH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 27—28° [11].

Benzoylessigsäureamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Aus Cyanacetophenon mit konz. H_2SO_4 [12]. Schmelzp. 111—113°.

Anilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Methylester und Anilin bei 150° aus Benzoe [13]. Schmelzp. 107—108°.

Nitril, ω-Cyanacetophenon $C_9H_7ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Phenacylbromid mit Cyankali in verdünnter alkoholischer Lösung [14]. Schmelzp. 80,5°. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Zerfällt durch konz. Kalilauge in Ammoniak, Essigsäure und Benzoesäure. Natriumamalgam gibt β-Phenyl-β-milchsäurenitril. Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Beim Stehen mit H_2SO_4 entsteht Benzoylacetamid.

Oxim $C_9H_8O_2N = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. Schmelzp. 111° [15].

Benzoylchloressigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Ester mit Sulfurylchlorid [16]. Siedep.$_{40}$ = 191—195°.

Benzoylisonitrosoessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Ester mit Natriumnitrit [17]. Schmelzp. 120—121°.

1[2]-Cyanbenzoylessigsäure $C_{10}H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOH$. Der Methylester entsteht aus Cyanessigsäureester, Natriummethylalkoholat und Benzoylchlorid [18].

p-Nitrobenzoylessigsäure $C_9H_7O_5N = C_6H_7(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Erwärmen von p-Nitrophenylpropiolsäureester mit konz. H_2SO_4 auf 35—40° [19]. Schmelzp. 135° unter Zersetzung. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung rotbraun. Unbeständige Salze.

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **61**, 862 [1892]; **69**, 1238 [1896].
[2]) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 310 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 952 [1897].
[3]) Löwe, Annalen d. Physik **66**, 398 [1898].
[4]) Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2839 [1899]. Anm.
[5]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **47**, 280 [1885].
[6]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 607 [1898].
[7]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **47**, 254 [1885].
[8]) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 105 [1896].
[9]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3737 [1890].
[10]) Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3157 [1898].
[11]) Bernhard, Annalen d. Chemie **282**, 164 [1894].
[12]) Obregia, Annalen d. Chemie **266**, 332 [1891].
[13]) Knorr, Annalen d. Chemie **245**, 374 [1888].
[14]) Gabriel u. Eschenbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1127 [1897]. — Seidel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 134 [1898].
[15]) Burns, Journ. f. prakt. Chemie [2] **47**, 123 [1893].
[16]) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 41 [1892].
[17]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **47**, 244 [1885].
[18]) Barthe, Bulletin de la Soc. chim. **21** [2], 529 [1874]. — Haller u. Blank, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1591 [1900].
[19]) Perkin u. Bellenot, Journ. Chem. Soc. London **39**, 443 [1881].

F. Gesättigte drei- und mehrwertige, einbasische Säuren.

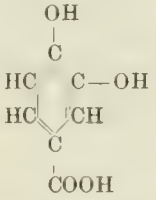
Von

Max Dohrn und Albrecht Thiele-Berlin.

Protocatechusäure, 3, 4-Dioxybenzoesäure.

Mol.-Gewicht 154,06.
Zusammensetzung: 54,52% C, 3,94% H, 41,54% O.

$$C_7H_6O_4 = (OH)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot (COOH)^1.$$



Vorkommen: In den Früchten von Illicium religiosum und anisatum[1]). Unter den Abbauprodukten des Holzes[2]). In den Blättern von Vitis vinifera. In den Blüten von Hibiscus sabdariffa und Thespasia lampas[3]).

Bildung: Bei der Kalischmelze von Harzen: Guajac-Harz, Benzoeharz, Drachenblut, Xanthorrhoea hastilis, Asa foetida, Myrrha, Aracoid, Opoponax[4]). Bei der Kalischmelze von Sulfoanissäure[5]), o- und p-Kresolsulfosäure, Sulfo-m-oxybenzoesäure, Sulfo-p-oxybenzoesäure, Jod-p-oxybenzoesäure[6]), von Nelkenöl, Catechin[7]). Aus Chinasäure durch Schmelzen mit Ätznatron und Bleioxyd[8]), durch Bakterien[9]), durch Mikrococcus chinicus[10]), durch Behandlung mit wässerigem Brom[11]). Durch Kalischmelze von Cusparin (Angosturabase)[12]), Brasilin[13]). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit wässerigem Ammoncarbonat auf 140°[14]). Durch Einwirken von Kaliumpersulfat auf p-Oxybenzoesäure in alkalischer Lösung[15]). Aus

[1]) Eykmann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 47 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, Ref. 281 [1885].
[2]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 567.
[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**, 1855 [1909].
[4]) Barth u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **130**, 346 [1864]; **134**, 277 [1865]; **139**, 78 [1866].
[5]) Malin, Annalen d. Chemie **152**, 109 [1869].
[6]) Barth, Annalen d. Chemie **154**, 364 [1870]; **159**, 232 [1871].
[7]) Kraut u. Delden, Annalen d. Chemie **128**, 285 [1863]. — Malin, Annalen d. Chemie **134**, 118 [1865]. — Hlasiwetz u. Grabowski, Annalen d. Chemie **139**, 96 [1866].
[8]) Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 794 [1906].
[9]) Löw, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 451 [1881]. — Emmerling, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde [2] **10**, 338 [1903].
[10]) Emmerling u. Abderhalden, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde [2] **10**, 337 [1903].
[11]) Hesse, Annalen d. Chemie **112**, 52 [1859]; **122**, 221 [1863]. — Fittig u. Malcapine, Annalen d. Chemie **168**, 111 [1873].
[12]) Beckurts u. Frerichs, Archiv d. Pharmazie **243**, 470 [1905].
[13]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 524.
[14]) Miller, Annalen d. Chemie **220**, 116 [1883].
[15]) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), D. R. P. 81298. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 121.

Eugenoxacetsäure mit Alkalien bei 230—250° [1]). Durch Schmelzen von p-Brom-m-oxybenzoesäure mit Ätznatron bei 180—200° [2]). Bei Darreichung von Chinasäure [3]).

Darstellung: Ostindisches Kino wird mit Ätznatron geschmolzen, in wenig heißem Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und nach 24 Stunden filtriert. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung wird aus Wasser umkrystallisiert [4]).

Physiologische Eigenschaften: Die Protocatechusäure vermehrt beim Alkaptonuriker die Ausscheidung der Homogentisinsäure nicht [5]). Das Natriumsalz wirkt beim Kaninchen per os und intravenös diuretisch, stärker als Kochsalz; ebenso auch subcutan, stärker als Glaubersalz. Die Eiweißzersetzung nimmt dabei unbedeutend zu [6]). Wirkt weder antiseptisch noch antipyretisch. Ungiftig. Frösche vertragen 100 mg und Kaninchen bis 4 g ohne Schaden [7]). Entsteht im Organismus nach Fütterung des Aldehyds der Säure. Passiert den Körper unverändert, zum Teil als Brenzcatechin, zum Teil an Schwefelsäure gebunden [8]). Soll auch im Harn mit Glykuronsäure gepaart erscheinen [9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Nadeln. Schmelzp. 194—195° [10])[11]). Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, das bei 105° entweicht. Spez. Gew. 1,5415 bei 4° [12]). Elektritrisches Leitungsvermögen [13]). Lösungswärme in Wasser —5,490 Cal., mit 1 Mol. Wasser —6,970 Cal. Neutralisationswärme [14]). Trockne Destillation und Schmelzen mit Natron spalten in Kohlensäure und Brenzcatechin [12]). Läßt sich mit Phenolphthalin titrieren [15]). Löst sich in 53—55 T. Wasser bei 14°, in 10 T. bei 60°, in 3,5—3,7 T. bei 75—80° [16]). Basizität und Stärke der Säure [17]). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in heißem Benzol. Gibt mit $FeCl_3$ blaugrüne Färbung, die mit Soda dunkelrot wird. Salzlösungen mit $FeCl_3$ violett. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung. Bleizuckerniederschlag löslich in Essigsäure. Verhalten mit konz. H_2SO_4 bei 140° [18]). Beim Erhitzen mit fester Arsensäure entsteht Katellagsäure. Elektrolytische Oxydation in 60proz. H_2SO_4 ergibt Flavellagsäure und Katellagsäure [19]). Mit nicht zu sauren Ferrisalzlösungen bläulichgrüne Färbung, mit schwach alkalischen rote Färbung, die im Überschuß von Wasserstoff und Hydroxylionen verblassen [20]). Die trockne Säure resorbiert 2 Mol. Ammoniak.

Derate: $(NH_4)_2C_7H_4O_4$. Entwickelt an der Luft Ammoniak [21]). — $Ca \cdot (C_7H_5O_4)_2 + 4\,H_2O$ [22]). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5\,H_2O$ [22]). — $Ba_3 \cdot (C_7H_3O_4)_2$ [23]). — $Pb \cdot (C_7H_5O_4)_2 \cdot PbO$. Wismutprotocatechusäure $COOH \cdot C_6H_3 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} Bi \cdot OH$. Citronengelbes Pulver [24]). Verbindung mit p-Oxybenzoesäure $C_7H_6O_4 \cdot C_7H_6O_3 + 2\,H_2O$ [25]).

[1]) Lederer, D. R. P. 80747. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 151.
[2]) Merck, D. R. P. 71260. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **3**, 849.
[3]) Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 450 [1881].
[4]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **117**, 188 [1861].
[5]) Neubauer u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 90 [1904].
[6]) Přibam, Centralbl. f. Physiol. **18**, 245 [1904].
[7]) Giacosa, Annali di Chim. e di Farm. [4. Serie] **3**, 273 [1886].
[8]) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 244 [1877]. — Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 329 [1878]; **4**, 209 [1880].
[9]) Marfori, Annali di Chim. e di Farm. **24**, 481 [1897].
[10]) Barth u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **130**, 346 [1864]; **134**, 277 [1865]; **139**, 78 [1866].
[11]) Barth u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1265 [1879]. — Imbert, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 832 [1900].
[12]) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1612 [1879].
[13]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 250 [1889].
[14]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 175 [1886]. — Massol, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 331 [1900].
[15]) Imbert u. Astruc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 37 [1900].
[16]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 211 [1877].
[17]) Thiele u. Römer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 711 [1908].
[18]) Nölting u. Burcart, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 395 [1882].
[19]) George Perkin u. Frederick Perkin, Proc. Chem. Soc. London **24**, 149 [1908]; Journ. Chem. Soc. London **93**, 1186 [1908].
[20]) Lutz, Chem.-Ztg. **31**, 570 [1907].
[21]) Hesse, Annalen d. Chemie **112**, 57 [1859].
[22]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Annalen d. Chemie **127**, 360 [1863]. — Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie **130**, 349 [1864].
[23]) Barth, Annalen d. Chemie **142**, 246 [1867].
[24]) Thibault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 176 [1904].
[25]) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie **134**, 276 [1865].

Methylester $C_8H_8O_4 = (OH)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot COOCH_3$. Aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäuregas[1]). Schmelzp. 134,5° aus Wasser. Mit $FeCl_3$-grüne Färbung.

Äthylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot COOC_2H_5$. Prismen. Schmelzp. 134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther[2]).

Amid $C_7H_7O_3N = (OH)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CONH_2$. Aus dem Chlorid $O \cdot C \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C_6H_3 \cdot COCl$ nach zweitägigem Stehen mit flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzp. 212° aus Wasser. Mit $FeCl_3$ Grünfärbung[3]).

Anilid $C_{13}H_{11}O_3N = (OH)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Durch Lösen der Säure in Anilin, Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120°, Aufnahmen in 15 proz. Sodalösung und Fällen mit Salzsäure. Schmelzp. 154—156°. Schwer löslich in heißem Wasser[4]). Zersetzt sich beim Erhitzen gegen 180° in seine Komponenten.

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot COOH$. Durch Erhitzen der Säure mit Kalilauge, Äthyljodid und Alkohol[5]). Schmelzp. 165—166°. Lange Nadeln. — $Ca \cdot (C_{11}H_{13}O_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthylenäthersäure $C_9H_8O_3 = \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot O \end{matrix} \diagdown C_6H_3 \cdot COOH$. Durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Kalilauge und Äthylenbromid 5—6 Stunden auf 100°. Schmelzp. 133,5° aus Wasser[6]). Sublimiert unzersetzt. Mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid, im Rohr bei 130° die Dichloräthylenprotocatechusäure (Schmelzp. 118—121°).

5-Bromprotocatechusäure $C_7H_5O_4Br = (OH)^{3,4} \cdot C_6H_2Br \cdot COOH$. Durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung auf gekühlte, in Eisessig gelöste Säure[7]). Schmelzp. 224°.

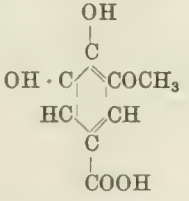
Dicarbomethoxysäure $C_{11}H_{10}O_8 = (CH_3O \cdot CO \cdot O)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot COOH$. Aus der Säure mit Chlorkohlensäureester in alkalischer Lösung[8]). Schmelzp. 165—166°. Mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid $C_{11}H_9O_7Cl$ (Schmelzp. 118°).

Vanillinsäure, 3-Methylätherprotocatechusäure.

Mol.-Gewicht 168,08.

Zusammensetzung: 57,11% C, 4,81% H, 38,08% O.

$$C_8H_8O_4 = (CH_3O)^3(OH)^4 \cdot C_6H_3 \cdot COOH.$$

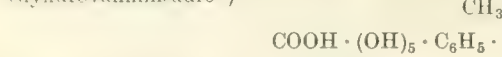


Bildung: Bei der Oxydation von Vanillin und Coniferin[9]). Durch Oxydation von Eugenolacetat[12]), Acetylferulasäure[10]), Acetylhomovanillinsäure[11]), Kresolacetat[12]). Aus Rhamnazin (Quercetindimethyläther) durch Behandeln mit alkoholischem Kali[13]).

---

[1]) P. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 129 [1878].
[2]) Hesse, Annalen d. Chemie **114**, 295 [1860]. — Fittig u. Macalpine, Annalen d. Chemie **168**, 113 [1873].
[3]) Barger, Proc. Chem. Soc. London **24**, 50 [1908]; Journ. Chem. Soc. London **93**, 563 [1908].
[4]) Thibault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 920 [1904].
[5]) Kölle, Annalen d. Chemie **159**, 245 [1871]. — Herzig, Monatshefte d. Chemie **5**, 78 [1884].
[6]) Fittig u. Macalpine, Annalen d. Chemie **168**, 99 [1873].
[7]) Zincke u. Francke, Annalen d. Chemie **293**, 181 [1896].
[8]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 215 [1909].
[9]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 512 1123 [1875].
[10]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 52, 419, 420 [1876].
[11]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 202 [1877].
[12]) Tiemann u. Mendelsohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 59 [1877].
[13]) Perkin u. Mortin, Journ. Chem. Soc. London **71**, 820 [1897].

Physiologische Eigenschaften: Gelangt nach Passieren des Organismus in den Harn als Glykurovanillinsäure[1])



Bildet sich im Organismus nach Verfütterung von Vanillin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 207°. Nadeln aus Wasser. Sublimiert unzersetzt. Geruchlos. Elektrisches Leitungsvermögen[2]). Lösungswärme, Neutralisationswärme[3]). Leicht löslich in Alkohol und Äther. $FeCl_3$ färbt nicht. Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schmelzen mit Kali liefern Protocatechusäure. Gibt ebenso wie die p-Oxybenzoesäure mit Chloroform und Kali Vanillin und Aldehydovanillinsäure.

Derivate: $Pb \cdot (C_8H_7O_4)$. Unlöslich in Wasser. — $Ca \cdot (C_8H_7O_4)$. Gibt bei Destillation mit Calciumhydrat reines Guajacol, mit Calciumformiat Vanillin[4]).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)^3(OH)^4 \cdot C_6H_3 \cdot COOCH_3$. Aus der Säure mit Salzsäure und Methylalkohol[5]). Schmelzp. 285—287°.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)^3(OH)^4 \cdot C_6H_3 \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 44°, Siedep. 291 bis 293°. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge[6]). Fast geruchlos.

Nitril, p-Cyanguajacol $C_8H_7O_2N = (CH_3O)^3(OH)^1 \cdot C_6H_3 \cdot CN$. Beim Lösen des Acetats in kalter Natronlauge[7]). Durch Einwirkung von Kupfercyanür auf diazotiertes Aminoguajacol[8]). Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 89—90°. Riecht nach Vanillin.

Nitrilacetat $C_{10}H_9O_3N = (CH_3O)^3(O \cdot COCH_3)^4 \cdot C_6H_3 \cdot CN$. Durch Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid[7]). Schmelzp. 110° aus Wasser.

Amidoxim $C_8H_{10}O_3N = (CH_3O)^3(OH)^4 \cdot C_6H_3 \cdot C(N \cdot OH)NH_2$. Aus dem Nitril durch Erwärmen mit Hydroxylamin auf 60—80°. Schmilzt unterhalb 100°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol.

Nitrovanillinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3O)^3(OH)^4 \cdot C_6H_2(NO_2)^5(COOH)^1$. Durch Oxydation von Nitrovanillin[9]). Schmelzp. 216—216,5°. Wird durch Zinn und Salzsäure in der Hitze reduziert zur entsprechenden Aminosäure[10]).

Acetylvanillinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)^3(O \cdot COCH_3)^4 \cdot C_6H_3 \cdot COOH$. Aus der Säure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid[11]). Läßt sich bromieren[12]). Schmelzp. 142°.

Vanillinsäureoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3O)^3(O \cdot CH_2 \cdot COOH)^4 \cdot C_6H_3 \cdot COOH$. Beim Erhitzen von Vanillin, Chloressigsäure und Kalilauge (1,3)[13]). Schmelzp. 256° aus Wasser.

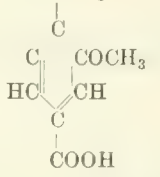
Isovanillinsäure, 4-Methylätherprotocatechusäure $C_8H_8O_4 = (CH_3O)^4(OH)^3 \cdot C_6H_3 \cdot COOH$. Aus Veratrumsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure[12]). Schmelzp. 250°. Gelbfärbung mit $FeCl_3$.

Veratrumsäure, Dimethylätherprotocatechusäure.

Mol.-Gewicht 182,10.

Zusammensetzung: 59,31% C, 5,54% H, 35,15% O.

$C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)^{3,4}_2 \cdot C_6H_3 \cdot COOH$.



[1]) Kotake, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 320 [1905].
[2]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 266 [1889].
[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 187 [1866].
[4]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 512, 1123 [1875].
[5]) Matsmoto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 128 [1878].
[6]) Tiemann u. Mendelsohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 59 [1877].
[7]) Marcus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3654 [1891].
[8]) Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2449 [1897].
[9]) Bentley, Amer. Chem. Journ. **24**, 178 [1900].
[10]) Vogl, Monatshefte d. Chemie **20**, 391 [1899].
[11]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1142 [1875].
[12]) Matsmoto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 138 [1878].
[13]) Elkan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3056 [1886].

Vorkommen: Im Samen von Sabadilla officinalis[1]). Im Pseudoaconin[2]).

Bildung: Durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Kalilauge, Methyljodid und Methylalkohol auf 140°[3]). Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther[4]), von Papaverin[5]). Beim Erhitzen von Pseudoaconitin oder Veratin[6]). Aus Bromcatechintetramethyläther mit Permanganat[7]).

Darstellung: Eugenolmethyläther wird mit Kaliumpermanganat bei 80—90° oxydiert[8]). Veratrumaldehyd wird in alkalischer Lösung, die Brom gelöst enthält, unter Luftdurchleitung erwärmt und mit Salzsäure gefällt[9]).

Physiologische Eigenschaften: Veratrumsäure passiert den Organismus unverändert. Tritt im Harn auf nach Eingabe von Veratrumaldehyd[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 181°. Enthält 1 Mol. Wasser beim Krystallisieren aus verdünnten Lösungen unterhalb 50°[11]). Elektrisches Leitungsvermögen[12]). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Sublimierbar. Mit $FeCl_3$ Gelbfärbung[13]). Spaltet sich mit verdünnter heißer Salzsäure in zwei isomere Methylätherprotocatechusäuren. Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure gibt Protocatechusäure, trockne Destillation des Kalksalzes gibt Veratrummethylester und Veratrol[14]). Zerfällt mit Bariumoxyd in der Hitze in Kohlensäure und Veratrol.

Derivate: $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 6\,H_2O$. Unlöslich in Alkohol. — $Ag \cdot C_9H_9O_4$[15]).

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 59—60°. Siedep. 283°. Nadeln[16]).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 43—44°. Siedep. 295 bis 296°. Löslich in Alkohol und Äther.

Anilid $C_{15}H_{15}O_3N = (CH_3O)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus 3, 4-Dimethoxythiobenzanilid in alkoholischer Lösung mit Jod[17]). Schmelzp. 154°. Nadeln aus Alkohol.

Nitril $C_9H_9O_2N = (CH_3O)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CN$. Beim Kochen von Veratrumketosäure mit Hydroxylamin[18]). Aus 4-Aminoveratrol durch Austausch von NH_2 gegen CN[19]).

2-Bromveratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3O)_2^{3,4} \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COOH$. Aus der Aminoveratrumsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom[20]). Schmelzp. 201—202°.

5-Bromveratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3)_2^{3,4} \cdot C_6H_2Br^5 \cdot COOH$. Aus 5-Nitrosäure durch Reduktion und Austausch von NH_2 gegen Brom[20]). Schmelzp. 191°. Aus Methylalkohol, leicht löslich in Chloroform.

6-Bromveratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3O)_2^{3,4} \cdot C_6H_2Br^6 \cdot COOH$. Aus Benzoylbrompapaverin[21]) mit Kaliumpermanganat bei 0°. Schmelzp. 186°.

6-Nitroveratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3)O)_2^{3,4} \cdot C_6H_2(NO_2)^6 \cdot COOH$. Beim Stehen von Veratrumsäure mit konz. Salpetersäure[20])[22]). Schmelzp. 188—190°. Gelbliche Nadeln. Unlöslich in Ligroin. Reduktion mit Zinn und Salzsäure zur entsprechenden Aminosäure[20]).

---

[1]) E. Merck, Annalen d. Chemie **29**, 188 [1839].

[2]) Dunstan u. Carr, Chem. News **72**, 59 [1885]; Journ. Chem. Soc. London **71**, 350 [1895]. — Freund u. Niederhofheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 858 [1896].

[3]) Kölle, Annalen d. Chemie **159**, 241 [1871].

[4]) Graebe u. Borgmann, Annalen d. Chemie **158**, 282 [1871].

[5]) Goldschmidt, Monatshefte f. Chemie **6**, 378 [1886].

[6]) Wright u. Luff, Journ. Chem. Soc. London **33**, 160, 353 [1878].

[7]) Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4007 [1907].

[8]) Tiemann u. Matsmoto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 937 [1876].

[9]) Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4022 [1907].

[10]) Marfori, Annali di Chim. e di Farm. **24**, 481 [1897].

[11]) Beckett u. Wright, Jahresber. d. Chemie **1876**, 810.

[12]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 267 [1889].

[13]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **16**, 100 [1895].

[14]) Heinisch, Monatshefte f. Chemie **14**, 460 [1893].

[15]) Schrötter, Annalen d. Chemie **29**, 191 [1839].

[16]) Matsmoto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 128 [1878]. — Körner, Jahresber. d. Chemie **1876**, 601. — Heinisch, Monatshefte f. Chemie **14**, 456 [1893].

[17]) Brüggemann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 254 [1896].

[18]) Garelli, Gazzetta chimica ital. **20**, 700 [1890].

[19]) Moureu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 650 [1896].

[20]) Zincke u. Francke, Annalen d. Chemie **293**, 187 [1896]. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3412 [1899].

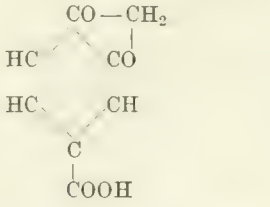
[21]) Decker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3809 [1904].

[22]) Merck, Annalen d. Chemie **108**, 59 [1858]. — Pschorr u. Sumuleanu, Berichte d.

Piperonylsäure, Methylenätherprotocatechusäure.

Mol.-Gewicht 166,06.
Zusammensetzung: 57,81% C, 3,65% H, 38,54% O.

$C_8H_6O_4$.



$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot COOH$

Vorkommen: In der Cotorinde[1]).

Bildung: Bei der Oxydation von Piperinsäure oder Piperonal mit Kaliumpermanganat[2]). Bei der Oxydation von Safrol oder Isosafrol[3]). Aus Protocatechusäure durch Behandeln mit Ätzkali und Methyljodid[4]). Durch Oxydation von Cubebin oder Methysticinsäure mit alkalischer Permanganatlösung[5]). Aus Methylprotocotoin mit überschüssigem Brom[6]). Aus der aus Safrol und Nitrosobenzol entstandenen Verbindung $C_{16}H_{13}O_3N$ mit Permanganat in alkalischer Lösung[7]).

Darstellung: Durch Oxydation von Piperonal[2]).

Physiologische Eigenschaften: Nach Einnahme von Piperonylsäure oder Safrol erscheint im Harn des Menschen Piperonylursäure neben unveränderter Piperonylsäure[8]). Ist ungiftig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 227,5—228°. Aus Wasser und Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther. Brom- und Natriumamalgam ohne Einfluß, Salpetersäure gibt Nitrosäure. Erhitzen auf 170° mit verdünnter Salzsäure gibt Kohle und Protocatechusäure, mit Wasser auf 210° Brenzcatechin[9]).

Derivate: $Na \cdot C_8H_5O_4 + H_2O$. — $Ca(C_8H_5O_4)_2 + 3\,H_2O$, löslich in Wasser. — $Ba \cdot (C_8H_5O_4)_2 + H_2O$, leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag \cdot C_8H_5O_4$.

Methylester $C_9H_8O_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 53° aus Methylalkohol; mit Wasserdampf flüchtig[10]).

Äthylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot COOC_2H_5$. Aus der Säure durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure[1]). Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Siedet unzersetzt. Unlöslich in Wasser.

Amid $C_8H_7O_3N = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CONH_2$. Aus dem Nitril mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung[11]). Schmelzp. 169° aus Wasser.

Nitril $C_8H_5O_2N = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CN$. Durch Kochen der Piperonylketosäure mit Hydroxylamin[12]), durch Kochen von Piperonaloxim mit Essigsäureanhydrid[13]). Beim Destillieren von 1³-Nitropiperylaceton mit Natriumnitritlösung[14]). Schmelzp. 94—95°. Riecht

[1]) Hesse u. Jobst, Annalen d. Chemie **199**, 63 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1031 [1878].
[2]) Fittig u. Mielck, Annalen d. Chemie **152**, 40 [1869].
[3]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1160 [1890]. — Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 39 [1885]. — Poleck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1096 [1886].
[4]) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie **168**, 94 [1873].
[5]) Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **8**, 468 [1887]; **10**, 788 [1889].
[6]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1125 [1892].
[7]) Angeli, Alessandri u. Pegna, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 650 [1910].
[8]) Heffter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 342 [1894].
[9]) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie **159**, 139 [1871].
[10]) Oertly u. Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1336 [1910].
[11]) Rupe u. v. Majewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3403 [1900].
[12]) Garelli, Gazzetta chimica ital. **20**, 698 [1890].
[13]) Marcus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3656 [1891].
[14]) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 205 [1895].

nitril- und piperonalartig[1]). Gibt mit Phosphorpentachlorid 3,4-Dichlormethylendioxybenzonitril $Cl_2C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4 \cdot CN$. (Schmelzp. 76—77°, Siedep.$_{15}$ 155—156°.)[2]). Reagiert mit 1 Mol. Brom[3]) (Schmelzp. 106°).

Piperonylursäure $C_{10}H_9O_5 = CH_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Im Harn nach Einnahme von Piperonylsäure[4]). Prismen. Schmelzp. 178°. Schwer löslich in Wasser. Salzsäure spaltet in die Komponenten.

Piperonylchlorid $C_8H_5O_3Cl = CH_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_3 \cdot COCl$. Aus der Säure mit Phosphorpentachlorid[5]), mit Thionylchlorid[6]).

Nitrosäure $C_8H_5O_6N = CH_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_2(NO_2) \cdot COOH$. Durch Eintragen der Säure in kalte, rauchende Salpetersäure[7]). Durch Oxydation von Nitropiperonal[8]). Schmelzp. 172°. Gelbe Nadeln aus Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $Pb \cdot (C_8H_4O_6N)_2 + H_2O$, gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser.

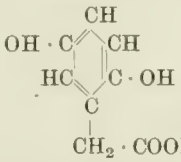
Nitrososäure $C_8H_5O_5N = CH_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_2(NO) \cdot COOH$. Entsteht aus o-Nitropiperonal am Licht[9]). Schmelzp. 160—165° unter Zersetzung, gelbe Nadeln.

Homogentisinsäure, Hydrochinonessigsäure.[10])

Mol.-Gewicht 168,08.

Zusammensetzung: 57,12% C, 4,81% H, 38,07% O.

$$C_8H_8O_4 = (OH)^{2,5} \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$



Vorkommen: Im Menschenharn[11]), in der Cerebrospinalflüssigkeit[12]) und im Serum[13]) bei Alkaptonurie.

Bildung: Aus Gentisinaldehyd über Gentisinalkohol, Chlorid und Cyanid, das durch Verseifen Homogentisinsäure liefert[14]). Aus dem Kondensationsprodukt von Dimethylhydrochinon und Monochloressigsäure mit Aluminiumchlorid durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure[15]). Aus Oxyphenylglyoxylsäure durch Oxydation, worauf die erhaltene Hydrochinonglyoxylsäure reduziert wird[16]).

Nachweis: Durch Behandlung von Harn mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei Gegenwart von Ammoniak[17]). Der eingeengte, mit H_2SO_4 angesäuerte Harn wird mit Äther extra-

---

[1]) Rupe u. v. Majewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3403 [1900].
[2]) Evins, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1482 [1909].
[3]) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 205 [1905].
[4]) Heffter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 342 [1895].
[5]) Perkin jun. u. Robinson, Proc. Chem. Soc. London **21**, 287 [1905].
[6]) Barger, Journ. Chem. Soc. London **93**, 563 [1909].
[7]) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie **199**, 70 [1879].
[8]) Mameli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 424 [1905].
[9]) Ciamician u. Silber, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**, I, 277 [1902].
[10]) Die im Harn von Alkaptonurikern gefundene und bisher als Uroleucinsäure bezeichnete Säure hat sich als identisch mit Homogentisinsäure erwiesen.
[11]) Wolkow u. Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 228 [1891]. — Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 268 [1892]; **22**, 219 [1894]. — Huppert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 412 [1897].
[12]) Halliburton, Journ. of Physiol. **10**, 232 [1899].
[13]) Abderhalden u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 143 [1903].
[14]) Baumann u. Fränkel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 219 [1895].
[15]) Osborne, Journ. of Physiol. **29**, 13 [1906].
[16]) Neubauer u. Flatow, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 375 [1907].
[17]) Orton u. Garrod, Journ. of Physiol. **27**, 92 [1902].

hiert, der Äther abdestilliert und der in Alkohol gelöste Rückstand mit Salzsäuregas verestert. Nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit Soda wird der Ester mit Äther ausgezogen. Aus dem Ätherrückstand krystallisiert der Ester[1]).

Darstellung: Der eingeengte, mit H_2SO_4 angesäuerte Harn wird ausgeäthert. Der in viel Wasser gelöste Ätherrückstand wird heiß mit Bleiessig gefällt. Von dem entstehenden Niederschlag wird rasch filtriert; beim Erkalten krystallisiert aus dem Filtrat das Bleisalz, das in ätherischer Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Säure krystallisiert aus dem eingeengten Filtrat[2])[3]).

Bestimmung im Harn: 10 ccm Harn werden mit 10 ccm Ammoniak (8%) versetzt. Man läßt zu dieser Mischung sofort einige Kubikzentimeter $_{10}$ n-Silberlösung fließen, schüttelt um und läßt 5 Minuten stehen. Alsdann werden 5 Tropfen einer 10proz. Chlorcalciumlösung und 10 Tropfen einer Ammoniumcarbonatlösung hinzugesetzt und nach dem Umschütteln filtriert. Tritt in diesem klaren, bräunlich gefärbten Filtrat mit Silbernitrat sofort eine Silberausscheidung auf, so wird bei einem neuen Versuch gleich die doppelte Menge $_{10}$ n-Silberlösung angewendet und zu der Mischung von Harn mit Ammoniak hinzugesetzt. Die Endreaktion ist dann erreicht, wenn das Filtrat der Silberlösung mit verdünnter Salzsäure nur eine minimale Trübung von Chlorsilber gibt. Bei 5—6maliger Wiederholung ist der Punkt scharf zu treffen. 1 ccm $_{10}$ n-Silberlösung entspricht 0,004124 g Homogentisinsäure[4]). Bestimmung nach Denigés[5]).

Physiologische Eigenschaften: Homogentisinsäure entsteht bei der Assimilation aromatischer Stoffe, wird vom normalen Organismus sofort weiter umgewandelt, nur vom Alkaptonuriker als solche im Harn ausgeschieden. Findet sich niemals im Kot oder Darminhalt[6]). Im Harn schwankt die Homogentisinsäure zu Stickstoff im Verhältnis 40 : 100 und 50 : 100, die ausgeschiedene Menge betrug 4—7 pro die für den Erwachsenen[4]). Die Säure repräsentiert wahrscheinlich das ganze Tyrosin und Phenylalanin des Eiweißes der Nahrung. Per os verabreichtes aktives Phenylalanin wird zu 90%, racemisches zu 50% in Homogentisinsäure umgewandelt[7]). Glycyl-l-tyrosin, Glycyl-Phenylalanin, Phenylalanin-Glycin, Alanyl-Phenylalanin, Phenylalanin-Alanin, Leucyl-Phenylalanin vermehren per os verabreicht die Homogentisinsäure in engen Grenzen, entsprechend ihrem Gehalt an Tyrosin resp. Phenylalanin[8]); ebenso p-Aminophenylalanin[9]) und Aminotyrosin[10]). Glycyl-l-tyrosin vermehrt auch nach subcutaner Darreichung die Ausscheidung[8]); endgültiger Beweis für die Bildungsstätte der Homogentisinsäure in den Geweben und nicht im Darm. Diese Bildung ist also ein Defekt im Eiweißabbau, speziell im Abbau der aromatischen Reihe. Im Harn auch das Lacton der Säure gefunden[11]), das vom Alkaptonuriker, per os genommen, fast quantitativ in die Säure übergeführt wird. Phenylbrenztraubensäure, Phenyl-α-Milchsäure vermehren die Ausscheidung[12]). Dijodtyrosin (Gorgosäure)[8]), m- und o-Tyrosin, Phenylessigsäure, o-, m- und p-Oxyphenylessigsäure, Phenylaminoessigsäure, Phenylpropionsäure, Hydroparacumarsäure, Zimtsäure, Phenyl-β-Milchsäure, Phenylglycerin, Protocatechusäure, Kaffeesäure, Gentisinsäure, die der normale Organismus verbrennt[13]), und Benzoylalanin sind ohne Einfluß auf die Ausscheidung[6]). Ebenso verhält sich Wasser bei reichlicher Zufuhr[14]). Bei Ersatz der Hälfte

[1]) Schulz, Ergebnisse d. Physiol., II. Biochemie 184.

[2]) Wolkow u. Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 228 [1891]. — Baumann, Zeitschr. f. physiol. chemie **16**, 268 [1892]; **22**, 218 [1894]. — Huppert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 412 [1897].

[3]) Embden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 190 [1892].

[4]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 268 [1892]. — Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 257 [1892]. — Garrod u. Hurthey, Journ. of Physiol. **33**, 206 [1905/06]. — Garrod u. Hele, Journ. of Physiol. **33**, 198 [1905/06]. — Zimper, Diss. Würzburg 1903; Jahresber. d. Tierchemie **34**, 896 [1904]. — Embden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 304 [1893].

[5]) Denigés, Archiv chim. de Bordeaux **1896**, Nr. 7.

[6]) Léon Blum, La semaine médicale **26**, 553 [1906]; Sitzungsber. vom Kongreß d. Vereins f. inn. Medizin **24**, 240 [1907].

[7]) Falta u. Langstein, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 513 [1903].

[8]) Abderhalden, Bloch u. Rona, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 435 [1907].

[9]) L. Blum, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 192 [1910].

[10]) Abderhalden u. Massini, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 142 [1910].

[11]) Langstein u. Erich Meyer, Archiv f. klin. Medizin **78**, 161 [1903].

[12]) Neubauer u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 90 [1904].

[13]) Falta, Münch. med. Wochenschr. **1903**, 1846.

[14]) Abderhalden u. Bloch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 464 [1907].

des Nahrungsstickstoffs durch Gelatinestickstoff steigt die Ausscheidung an, indem Körpereiweiß hergegeben wird[1]). Der Hund zerstört den größten Teil der subcutan eingeführten Homogentisinsäure in den Geweben[2]) (E.). Alkaptonurikerharn wird bei NH_3-Zusatz braun bis schwarz; andere basische Stoffe verhindern diese Reaktion, zu der Luftsauerstoff nötig ist. Aus 20 l Alkaptonurikerharn lassen sich 0,3 g des Farbstoffes α-Alkaptochrom isolieren, das metallisch krystallisiert mit grünem Reflex, sich in Alkalien löst und in NH_3 violett, in H_2SO_4 orangerot und in HCl himbeerrot färbt. Ferner enthält der Harn β-Alkaptochrom, das sich in alkalischer Lösung rot löst mit starker gelbroter Fluorescenz. Wird der Harn mit Anilin oder seinen Derivaten versetzt, so lassen sich krystallisierte Homogentisinsäurederivate isolieren[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 146—147° unter Gelbwerden. Nadeln oder Prismen, die an der Luft Krystallwasser verlieren und milchig werden. Bildet bei 100° unter Verlust von 1 Mol. Wasser ein Anhydrid. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther. Optisch inaktiv. Die Lösungen bräunen sich an der Luft, besonders bei Gegenwart von Alkalien. Kalischmelze liefert Gentisinsäure und Hydrochinon. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Mit Millons Reagens citronengelb, in der Hitze ziegelrot; mit $FeCl_3$ in Verdünnung blau. Sublimiert unzersetzt, Sublimat wird an der Luft blau. Bleiacetat fällt die Säure aus den Lösungen aus.

Derivate: $Pb \cdot (C_8H_7O_4)_2 + 3\,H_2O$. Schmelzp. 214—215°. Prismen, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = (OH)^{2,5} \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 119—120°.

Dimethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)^{2,5}_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Schmelzp. 124,5°. Reduziert nicht, färbt nicht mit $FeCl_3$. Kaliumpermanganat oxydiert in Dimethylgentisinsäure[4]). Methylester (Schmelzp. 45°). Auf Zusatz von Salpetersäure entsteht eine Mononitrosäure (Schmelzp. 204°).

Dibenzoylsäureamid $C_{22}H_{17}O_5N = (C_6H_5CO \cdot O)^{2,5}_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Aus Alkaptonurikerharn mit Benzoylchlorid und Alkali bei Gegenwart von Ammoniak. Schmelzp. 204°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Dibenzoylsäure $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5CO \cdot O)^{2,5}_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus dem Amid durch Salpetersäure. Schmelzp. 179—180°.

Anhydrid $C_8H_7O_3 = (OH)^5 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} O \\ CH_2 \end{matrix} CO$. Beim Erhitzen der Säure auf 100°. Schmelzp. 191°. Sublimiert, reduziert Silberlösung.

α-Homopiperonylsäure.

$$C_9H_8O_4 = CH_2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Bei der Oxydation von Safrol mit Kaliumpermanganat in Essiglösung[5]). Durch Verseifen des Nitrils[6]). Schmelzp. 127—128°[7]). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, unlöslich in Ligroin.

Derivate: $Ca \cdot (C_9H_7O_4)_2 + 2\,H_2O$. — $Zn \cdot (C_9H_7O_4)$. — $Cu \cdot (C_9H_7O_4)$. — $Ag \cdot C_9H_7O_4$.

Methylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Öl. Siedep. 278—280°.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Öl. Siedep. 291°.

Amid $C_9H_9O_3N = CH_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Nadeln. Schmelzp. 172—173°. Leicht löslich in heißem Wasser.

[1]) Abderhalden u. Bloch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 464 [1907].

[2]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 268 [1892]. — Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 257 [1892]. — Garrod u. Hurthey, Journ. of Physiol. **33**, 206 [1905/06]. — Garrod u. Hele, Journ. of Physiol. **33**, 198 [1905/06]. — Zimper, Diss. Würzburg 1903; Jahresber. d. Tierchemie **34**, 896 [1904]. — Embden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 304 [1893].

[3]) C. Th. Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 329 [1910].

[4]) Huppert, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **64**, 129 [1899].

[5]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2883 [1891].

[6]) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2751 [1908].

[7]) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 204 [1895].

Nitrosäure $C_9H_7O_6N = CH_2 \overset{O}{\underset{O}{}} C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Auflösen der Säure in konz. Salpetersäure. Schmelzp. 188°. Unlöslich in Benzol und Ligroin.

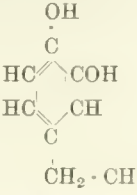
Nitril $C_9H_7O_2N = CH_2 \overset{O}{\underset{O}{}} C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 42°. Siedep.$_{14}$ = 159° [1]).

Hydrokaffeesäure, 3, 4-Dioxyphenylpropionsäure.

Mol.-Gewicht 102,10.

Zusammensetzung: 59,31% C, 5,55% H, 35,14% O.

$$C_9H_{10}O_4 = (OH)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$



Vorkommen: In den im Herbst gesammelten Rübenblättern [2]).

Bildung: aus Kaffeesäure durch Behandeln mit Natriumamalgam [3]). Schmelzp. 139°. Monokline Tafeln [4]). Leicht löslich in Wasser. Reduziert Fehlingsche und Silberlösung. Färbt mit $FeCl_3$ intensiv grün.

3-Methyläthersäure, Hydroferulasäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)^3(OH)^4 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Ferulasäure mit Natriumamalgam [5]). Schmelzp. 89—90°. Konz. Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Kupfersulfat einen bläulichen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst, im Gegensatz zur Ferulasäure.

4-Methyläthersäure, Hydroisoferulasäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)^4(OH)^3 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Schmelzp. 146°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther löslich [5]).

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 + x\,H_2O = (CH_3O)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Behandeln der Dimethylkaffeesäure mit Natriumamalgam [5]). Schmelzp. 96—97°, wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Amid $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3O)^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Schmelzp. 120—121° aus Benzoe [6]).

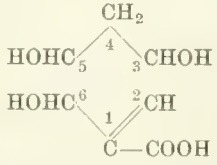
Methylenäthersäure $C_{10}H_{14}O_4 = CH_2 \overset{O}{\underset{O}{}} C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus der Methylenätherkaffeesäure mit Natriumamalgam [7]). Schmelzp. 84°. Schwer löslich in Wasser. — $Ca \cdot (C_{10}H_{13}O_4)_2 + H_2O$, leicht löslich in Wasser.

Shikimisäure, 3, 5, 6-Trioxy-cyclohexen-1-carbonsäure.

Mol.-Gewicht 174,10.

Zusammensetzung: 48,25% C, 5,80% H, 45,95% O.

$$C_7H_{10}O_5 = C_6H_6(OH)_3COOH.$$



[1]) Medinger, Monatshefte f. Chemie **27**, 237 [1906].

[2]) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3220 [1892].

[3]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **142**, 354 [1867].

[4]) Hockauf, Monatshefte f. Chemie **12**, 451 [1891]. — Bamberger, Monatshefte f. Chemie **12**, 450 [1891].

[5]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 650 [1878].

[6]) Pictet u. Finkelstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1979 [1909].

[7]) Lorenz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 758 [1879]. — Regel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 421 [1887]. — Baude u. Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 617 [1897].

Vorkommen: In den Früchten von Illicium religiosum, sowie in den echten, chinesischen Sternanisfrüchten[1]).

Darstellung: Die Früchte werden mit H_2O ausgekocht, das eingeengte Filtrat mit Alkohol gefällt, filtriert und der Rückstand des eingedampften Filtrates mit wenig Alkohol und viel Äther behandelt; nach einigen Tagen wird filtriert und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln vom Schmelzp. 184°. Spez. Gew. 1,599 bei 14°. Dreht links. Neutralisationswärme (durch Baryt) 13,1 Cal. Elektrisches Leitungs- und Brechungsvermögen (Eykman). Löslich in H_2O, in abs. Alkohol kaum löslich, in Äther und Chloroform fast unlöslich. Die Säure reduziert $KMnO_4$-Lösung; beim Kochen mit JH entsteht Benzoesäure, beim Erhitzen mit HCl auf 100° p-Oxybenzoesäure, durch trockne Destillation des Calciumsalzes Phenol und CO_2.

Salze (Eykman): $C_6H_6(OH)_3CO_2NH_4$. — $[C_6H_6(OH)_3CO_2]_2Ca + 6\,H_2O$. — $[C_6H_6(OH)_3CO_2]_2Sr + 3\,H_2O$. — $C_6H_6(OH)_3CO_2Ag$, in H_2O wenig löslich.

Triacetylshikimisäure $C_6H_6(O \cdot OCCH_3)_3COOH$. Entsteht durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid (Eykman). Amorph, löslich in Alkohol, wenig in H_2O. $[\alpha]_D = -170°$ (5,5 g in 100 ccm abs. Alkohol).

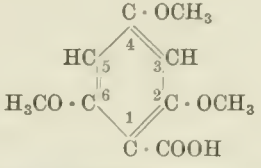
Hydroshikimisäure $C_6H_8(OH)_3COOH$. Aus der Shikimisäure durch Natriumamalgam (Eykman). Sie tritt in zwei Modifikationen auf, einer amorphen und einer krystallinischen vom Schmelzp. 175°. Die Säure addiert Brom; durch HCl entsteht Benzoesäure.

Asaronsäure, 2, 4, 6-Trimethoxybenzoesäure.

Mol.-Gewicht 212,12.

Zusammensetzung: 56,57% C, 5,71% H, 37,72% O.

$$C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_3C_6H_2COOH$$



Bildung: Aus Asaron $C_6H_2\begin{matrix}CH:CHCH_3\\(OCH_3)_3\end{matrix}$ durch Oxydation mit $KMnO_4$.

Darstellung: In eine verdünnte, wässerige Natriumbicarbonatlösung von Asaron läßt man in der Siedehitze innerhalb einer bestimmten Zeit eine Kaliumpermanganatlösung laufen[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln vom Schmelzp. 144°. Siedep. 300°. Schwer löslich in H_2O, löslich in Alkohol, Benzol oder Ligroin. Beim Erhitzen mit HCl oder Kalk spaltet die Säure CO_2 ab[3]). Salpetersäure wirkt unter Bildung von Nitroderivaten auf die Säure ein; salpetrige Säure liefert ein Chinonoxim bzw. das tautomere Nitrosoderivat (Fabinyi und Széki). Pikrat bildet braunschwarze Nadeln vom Schmelzp. 81—82°.

Yangonasäure.

Mol.-Gewicht 262,14.

Zusammensetzung: 64,09% C, 5,39% H, 30,52% O.

$$C_{14}H_{14}O_5 = \begin{matrix}CH_3O\\OH\end{matrix}\!\!>C_{12}H_8<\!\!\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$$ [4]).

---

[1]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 49 [1885]; **5**, 299 [1886]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1278 [1891].

[2]) Fabinyi u. Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3679 [1906]. — Thoms u. Beckstroem, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3187 [1902]. — Butlerow u. Rizza, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 31 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Ref. 222 [1887].

[3]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 614 [1888].

[4]) Winzheimer, Archiv d. Pharmazie **246**, 338 [1908]. — Pommeranz, Monatshefte f. Chemie **9**, 863 [1888]; **10**, 783 [1889].

Bildung: Aus dem Yangonin $(CH_3O)_2C_{10}H_6 \begin{matrix} CH:CH \\ O—CO \end{matrix}$ der Kawawurzel durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzp. 126—126,5° unter CO_2-Entwicklung. Löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Äther, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Spaltet schon beim Kochen mit Alkohol CO_2 ab.

Acetylyangonasäure $C_{16}H_{16}O_6$. Schmelzp. 230° (aus Eisessig).

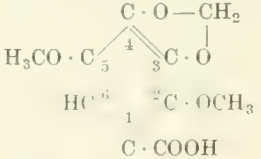
Acetylyangonalacton $\begin{matrix} CH_3O \\ H_3CCO_2 \end{matrix} \diagdown C_{12}H_5 \diagup \begin{matrix} CO \\ | \\ O \end{matrix}$. Rote Krystalle vom Schmelzp. 131 bis 132°. Beide Acetylverbindungen entstehen aus der Säure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid.

Apiolsäure, 2, 5-Dimethoxy, 3, 4-Methylendioxybenzoesäure.

Mol.-Gewicht 226,10.

Zusammensetzung: 53,07% C, 4,47% H, 42,46% O.

$$C_{10}H_{10}O_6 = CH_2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}C_6H(OCH_3)_2COOH.$$



I. Petersilienölapiolsäure.

Bildung: Bei der Oxydation der Fraktion vom Siedep. 277—283° des Petersilienöls[1]). Durch Oxydation von Apiol $CH_2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}C_6H(C_3H_5)(OCH_3)_2$ oder Isapiol durch $KMnO_4$[2]).

Darstellung: Aus Isapiol in heißer, alkalisch-wässeriger Lösung durch Oxydation mittels wässeriger Permanganatlösung[3]). Die Lösung wird durch Äther gereinigt, filtriert, konzentriert, mit H_2SO_4 angesäuert und zuletzt mit Äther ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 175°. Schwer löslich in heißem H_2O. Elektrische Leitfähigkeit[4]). Die Kalischmelze liefert Essigsäure und Oxalsäure. Spaltung durch verdünnte H_2SO_4 bei 130—140° im Rohr Apion $CH_2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}C_6H_2(OCH_3)_2$ und CO_2[5]). Durch Erhitzen mit HJ werden zwei Methoxylgruppen abgespalten[5]), mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht Dimethylapionol $(CH_3O)_2C_6H_2(OH)_2$[6]). Durch rauchende HNO_3 entsteht in essigsaurer Lösung Dinitroapion. — $(C_{10}H_8O_6)_2Ca$, glänzende Prismen. — $C_{10}H_9AgO_6$, Nadeln.

Methylester $CH_2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}C_6H(OCH_3)_2COOCH_3$, Nadeln vom Schmelzp. 71—72°.

Nitril $CH_2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}C_6H(OCH_3)_2CN$. Entsteht beim Kochen von Apionylglyoxylsäure $CH_2:O_2:C_6H(OCH_3)_2COCOOH$ mit NH_2OH[7]). Schmelzp. 135,5°.

II. Dillölapiolsäure.

Bildung: Bei der Oxydation von Dillölisapiol durch $KMnO_4$[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 151—152°. Löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem H_2O. Durch Brom und Eisessig entsteht

[1]) Bignami u. Testoni, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 245 [1900].
[2]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1624 [1888].
[3]) Bartolotti, Gazzetta chimica ital. **22**, I, 562 [1892].
[4]) Angeli, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 30 [1892].
[5]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2129 [1888].
[6]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 119, 2484 [1889].
[7]) Garelli, Gazzetta chimica ital. **20**, 701 [1890].
[8]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1805 [1896].

Dilllöldibromapion; beim Schmelzen mit Kali Dilllöldimethylapionolcarbonsäure, die durch Destillation in Dilllöldimethylapionol und CO_2 zerfällt.

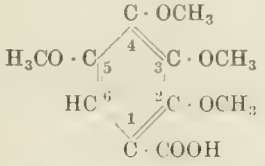
Die **Maticosäure**[1]) ist ein Gemisch von Petersilienöl- und Dillölapiolsäure[2]).

2, 3, 4, 5-Tetramethoxybenzoesäure.

Mol.-Gewicht 242,14.

Zusammensetzung: 54,51% C, 5,84% H, 39,65% O.

$$C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3O)_4C_6HCOOH.$$



Bildung: Die Säure ist das Hauptprodukt bei der alkalischen Oxydation der Fraktion vom Siedep. 277—283° des Petersilienöls[3]), daneben entstehen Trimethylgallussäure, Myristicinsäure und Apiolsäure.

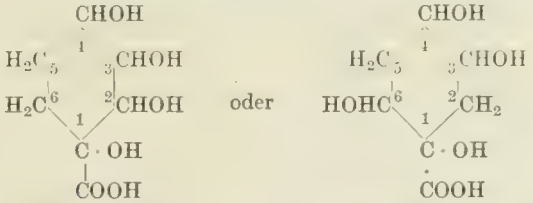
Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle aus Petroläther oder CS_2 vom Schmelzp. 87°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem H_2O. Liefert durch CO_2-Abspaltung Tetramethylapionol $[(CH_3O)_4C_6HCO_2]_2Ba + 2\,H_2O$, farblose Rhomboeder.

Chinasäure, Hexahydrotetraoxybenzoesäure.

Mol.-Gewicht 192,12.

Zusammensetzung: 43,72% C, 6,31% H, 49,97% O.

$$C_7H_{12}O_6 = C_6H \cdot H_6(OH)_4 \cdot COOH.$$



Vorkommen: In der Chinarinde[4]); in den Kaffeebohnen[5]); im Heidelbeerkraut[6]); in China nova[7]); im Wiesenheu (0,6%); in Zuckerrübenblättern als Calciumsalz[8]) und in anderen Pflanzen.

Bildung: Aus Chlorogensäure $C_{32}H_{35}O_{19}$ durch Spaltung mit Alkali[9]), als Spaltprodukt des Cevins[10]).

Darstellung: Die Chinasäure wird in Form ihres Kalksalzes aus feingepulverter, 2—3 Tage mit kaltem Wasser macerierter Chinarinde (Succiruba) mittels Oxalsäure isoliert[11]). — Darstellung aus dem Heidelbeerkraut[6]).

---

[1]) Fromm u. v. Emster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4347 [1903].
[2]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **242**, 328 [1904].
[3]) Bignami u. Testoni, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 245 [1900].
[4]) Hoffmann, Crells Annalen **1790** II, 314. — Vauquelin, Annales de Chim. et de Phys. [1] **59**, 162 [1806].
[5]) Zwenger u. Siebert, Annalen d. Chemie, Suppl. **1**, 77 [1861].
[6]) Zwenger, Annalen d. Chemie **115**, 108 [1860].
[7]) Loew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 310 [1879].
[8]) v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1159 [1901].
[9]) Gorter, Annalen d. Chemie **358**, 327 [1907]; Archiv d. Pharmazie **247**, 184 [1909].
[10]) Freund, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 2469 [1909].
[11]) J. E. de Vrij, Chem. Centralbl. **1896**, I, 937.

Physiologische Eigenschaften: Chinasäure als Quelle der Hippursäure im Harn von Herbivoren[1]). Einfluß auf die Harnsäureabscheidung[2]); sie vermehrt die Hippursäureausscheidung[2]) (Mensch). Sie wurde als Gichtmittel in die Therapie eingeführt („Sidonal" und „Chinotropin")[3]). Einfluß der Chinasäure auf den Kalkstoffwechsel des Menschen[4]). Die Ätherschwefelsäuren werden nach Einnahme per os vermehrt, nach subcutaner Einverleibung nicht, dabei wird die Säure zu einem Drittel unzersetzt ausgeschieden[5]). — Chinasäure ist kein Nährstoff für Pilze[6]), wohl aber ihr Ammoniumsalz[7]). Überführung von Chinasäure in Protocatechusäure durch Micrococcus chinicus[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution der Säure[9]). Kleine Prismen. Schmelzp. 161,5°. Löslich in H_2O, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. Linksdrehend $[\alpha]_D = -43{,}8$ —43,9 (H_2O-Lösung: c = 8,9—53,03; t = 16°). Einwirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehungsvermögen[10]). Spez. Gew. 1,637. Elektrisches Leitungsvermögen[11]). Lösungswärme in H_2O = —3,045 Cal. Neutralisationswärme (durch 1 Mol. NaOH) 13,23 Cal. Molekulare Verbrennungswärme 833,7 Cal.[12]). Molekulares Brechungsvermögen 68,12. Bei der trocknen Destillation liefert die Chinasäure Phenol, Benzoesäure, Salicylaldehyd und Hydrochinon[13]); bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure tritt Chinon auf[14]); in Protocatechusäure geht sie über durch Brom und H_2O[15]), durch rauchende HBr[16]), durch die Calischmelze[17]), sowie durch Gärung des Kalksalzes an der Luft vermittels Spaltpilze[18]) und durch den Micrococcus chinicus[19]); konz. H_2SO_4 spaltet in CO und Hydrochinondisulfonsäure; PCl_5 führt in m-Chlorbenzoylchlorid über; beim Behandeln der Säure mit Jod + KOH entsteht Jodoform; konz. HJ reduziert leicht zu Benzoesäure; konz. HCl zu m-Oxybenzoesäure und Hydrochinon; beim Erwärmen (45 –200°) spaltet sie leicht CO ab; die Chinasäure verhindert Eiweißfällungen[20]).

Salze der Chinasäure:[21]) $NH_4C_7H_{11}O_6$, Schmelzp. 179°. — $NaC_7H_{11}O_6 + 2\,H_2O$. — $Mg(C_7H_{11}O_6)_2 + 6\,H_2O$. — $Ca(C_7H_{11}O_6)_2 + 10\,H_2O$, Blättchen, löslich in H_2O. — $CH_3CO_2CaC_7H_{11}O_6 + H_2O$. — $Sr(C_7H_{11}O_6)_2 + 10\,H_2O$. — $Ba(C_7H_{11}O_6)_2 + 6\,H_2O$. — $Zn(C_7H_{11}O_6)_2$. — $Cd(C_7H_{11}O_6)_2$. — $Pb(C_7H_{11}O_6)_2 + 2\,H_2O$, löslich in H_2O. — $Pb_2C_7H_8O_6$. —

[1]) Loew, Journ. f. prakt. Chemie **20**, 476 [1879]. — Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 317 [1879].

[2]) Weiß, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 393 [1898]; Berliner klin. Wochenschr. **1899**, 297; Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 198 [1903]. - Blumenthal, Charité-Annalen **1900**, 34. — Hupfer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 302 [1903]. — Ulrici, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 321 [1901].

[3]) Richter, Charité-Annalen **1900**, 197. — de la Camp, Münch. med. Wochenschr. **1901**, 1203. — Sternfeld, Münch. med. Wochenschr. **1901**, 260. — Huber u. Lichtenstein, Berl. klin. Wochenschr. **1902**, Nr. 28.

[4]) Oberdoerffer, Berl. klin. Wochenschr. **1904**, 1068.

[5]) Schmid, Centralbl. f. klin. Medizin **1904**, Nr. 3; Centralbl. f. inn. Medizin **26**, 81 [1905].

[6]) Diakonow, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **4**, 1 [1886]. — Pfeffer, Pflanzenphysiologie. Leipzig 1897 -1904. — v. Nägeli, Untersuchungen über niedere Pilze. München-Leipzig 1882. S. 67.

[7]) Czapek, Beiträge f. d. ges. Physiol. u. Pathol. **3**, 47 [1903].

[8]) Emmerling u. Abderhalden, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [II] **10**, 337 [1903]. — Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 450 [1881].

[9]) Erwig u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1457 [1889]. — Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1297 [1891].

[10]) Rimbach u. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **44**, 467 [1903]. — Großmann, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Industrie **1905**, 650.

[11]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 368 [1885].

[12]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 196 [1886]; **13**, 342 [1888].

[13]) Wöhler, Annalen d. Chemie **51**, 146 [1844].

[14]) Woskresensky, Annalen d. Chemie **27**, 268 [1838].

[15]) Hesse, Annalen d. Chemie **200**, 237 [1880].

[16]) Fittig u. Hildebrand, Annalen d. Chemie **193**, 194 [1878].

[17]) Gräbe, Annalen d. Chemie **138**, 197 [1866]. — Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 794 [1906].

[18]) Loew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 450 [1881].

[19]) Emmerling u. Abderhalden, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde [2] **10**, 337 [1903].

[20]) Traube u. Wolffenstein, D. R. P. 177 940 [1904].

[21]) Baup u. Hesse, Annalen d. Chemie **110**, 336 [1859]. — Clemm, Annalen d. Chemie **110**, 348 [1859]. — Hesse, Annalen d. Chemie **114**, 293 [1860].

$Mn(C_7H_{11}O_6)_2$. — $Fe(C_7H_{10}O_6, C_7H_{11}O_6)$. — $Co(C_7H_{11}O_6)_2 + 5\,H_2O$. — $Cu(C_7H_{11}O_6)_2 + 5\,H_2O$, löslich in H_2O. — $CuC_7H_{10}O_6 + 2\,H_2O$. — $AgC_7H_{11}O_6$. — Drehungsvermögen der Salze[1]). — Chinasaurer Harnstoff, Schmelzp. 106—107°, löslich in H_2O und Alkohol[2]). — Salze der Alkaloide[3]). — Anilid, Schmelzp. 183°.

Derivate der Chinasäure: Chinasäuremethylester $(OH)_4C_6H_7CO_2CH_3$. Aus chinasaurem Silber und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung[3]). Nadeln (aus CH_3OH). Schmelzpunkt 120°[4]). 142—143°[3]). Löslich in H_2O, Alkohol, unlöslich in Äther oder Petroläther. — **Äthylester** $(OH)_4C_6H_7CO_2C_2H_5$. Aus dem Ag-Salz und Jodmethyl (Hesse). Zähflüssige Masse von bitterem Geschmack. Löslich in H_2O, Alkohol, schwer in Äther. — **Amid** $(OH)_4C_6H_7CONH_2$. Aus dem Äthylester durch Erhitzen im Rohr auf 125° mit alkoholischem Ammoniak[4]). Schmelzp. 132°. Löslich in H_2O, Alkohol, wenig in Äther.

Tetraacetylchinasäure[5]) $C_6H_7(O \cdot OCCH_3)_4COOH$. Schmelzp. 130—136°. Löslich in H_2O, Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin. Entsteht durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (Erwig, Königs). Der Äthylester bildet Rhomben aus Äther vom Schmelzp. 135° (Fittig, Hildebrand). — **Chinid** $(OH)_3C_6H_7 \begin{matrix} O \\ \diagup \\ CO \end{matrix}$. Entsteht beim Erhitzen der Säure auf 250°[6]) (Hesse). Schmelzp. 198°. Löslich in H_2O; inaktiv. — Triacetylchinid: 1. α-Derivat, Prismen vom Schmelzp. 132° (Erwig, Königs). 2. Isoderivat, Schmelzp. 139°. — **l-Chinasäure-l-Phenyläthylamid**, Schmelzp. 220°[7]).

[1]) Mulder, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 172 [1885].
[2]) Schütz u. Dallmann, D. R. P. 124 426 [1901].
[3]) Echtermeyer, Archiv d. Pharmazie **244**, 37 [1906].
[4]) Knöpfer, Archiv d. Pharmazie **245**, 77 [1907].
[5]) Menschutkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 74 [1880].
[6]) Hesse, Annalen d. Chemie **200**, 232 [1880].
[7]) Marckwald u. Meth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 801 [1904].

G. Ungesättigte, drei- und mehrwertige, einbasische Säuren.

Von

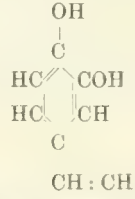
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Kaffeesäure, 3, 4-Dioxyzimtsäure.

Mol.-Gewicht 180,08.

Zusammensetzung: 59,97% C, 4,49% H, 35,54% O.

$$C_9H_8O_4 = (OH)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$



Vorkommen: In Cicuta virosa[1]), im Überwallungsharz der Schwarzföhre und der Lärche[2]).

Bildung: Die Kaffeegerbsäure zerfällt mit heißer Kalilauge in Kaffeesäure und Zucker[3]). Die Chlorogensäure zerfällt durch Penicillium- und Mucorarten unter Abscheidung von Kaffeesäure[4]).

Darstellung: Man kocht käuflichen Kaffee-Extrakt mit Kalilauge, verdünnt mit Wasser und säuert mit H_2SO_4 an. Die Kaffeesäure wird mit Äther herausgeschüttelt[3]). Man leitet in die alkoholische Lösung des Harzes der Schwarzföhre Wasserdampf, bis der Alkohol verdampft ist und extrahiert mit Äther[2]).

Physiologische Eigenschaften: Die Ausscheidung der Homogentisinsäure wird nicht vermehrt[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 195°. Gelbe, monokline Prismen und Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. Die Lösung färbt $FeCl_3$ grasgrün, auf Sodazusatz blau und dann rotviolett. Reduziert Silberlösung, aber nicht Fehling. Trockne Destillation liefert Brenzcatechin, Salpetersäure, Oxalsäure, Natriumamalgam, Hydrokaffeesäure. — $Ca \cdot (C_9H_7O_4)_2 + 3\,H_2O$. — $Pb \cdot (C_9H_7O_4)_2 + 2\,H_2O$. Citronengelb, amorph.

Ferulasäure, 3-Methyläthersäure.

Mol.-Gewicht 194,10.

Zusammensetzung: 61,82% C, 5,21% H, 32,97% O.

$$C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O)^3(OH)^4 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

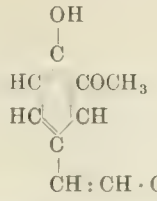
[1]) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1922 [1884].

[2]) Bamberger, Monatshefte f. Chemie **12**, 444 [1891]; **15**, 505 [1894]. — Bamberger u. Landsiedl, Monatshefte f. Chemie **18**, 502 [1897].

[3]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **142**, 221 [1867]. — Kunz u. Krause, Archiv d. Pharmazie **231**, 613 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1617 [1897].

[4]) Gorter, Archiv d. Pharmazie **247**, 184 [1909].

[5]) Neubauer u. Falta, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 81 [1906].



Vorkommen: In der Asa foetida[1]), im Überwallungsharz der Schwarzföhre[2]), im Umbelliferen-Opoponax und als Ester des Oporesinotannols[3]).

Bildung: Beim Kochen von Acetylferulasäure mit Kalilauge.

Darstellung: Man fällt die alkoholische Lösung von Asa foetida mit Bleizuckerlösung und zerlegt den Niederschlag durch Erhitzen mit H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 168—169°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther. Die Kalischmelze liefert Essigsäure und Protocatechusäure. Reduziert Fehling beim Kochen, Silberlösung erst nach längerem Kochen. $FeCl_5$ gibt einen gelbbraunen Niederschlag. Salze[4]). Die Alkalisalze sind gelb.

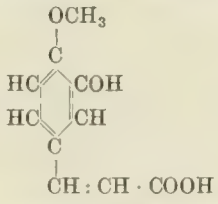
Acetylferulasäure $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3O)^3(CH_3CO \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$. Aus Vanillin durch Kochen mit Natriumacetat und Acetanhydrid[5]). Schmelzp. 196—197°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Isoferulasäure, Hesperitinsäure, 4-Methyläthersäure.

Mol.-Gewicht 194,10.

Zusammensetzung: 61,82% C, 5,21% H, 32,97% O.

$$C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O)^4(OH)^3 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$



Vorkommen: Im Hesperitin enthalten[6]), einem häufig vorkommenden Glykosid, in Rhizoma cimicifuga racemosa[7]).

Bildung: Beim Erhitzen von Kaffeesäure mit Kalilauge, Jodmethyl und Methylalkohol auf 120°[5]). Aus Hesperitin beim Kochen mit Kalilauge[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 228°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. $FeCl_3$ färbt nicht. Kalischmelze liefert Protocatechusäure; Natriumamalgam, Hydroisoferulasäure. Die Alkalisalze sind farblos. — $Ba \cdot (C_{10}H_9O_4)_2$, schwer lösliche Würfel.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3O)^4(OH)^3 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOCH_3$. Schmelzp. 79°.

3, 4-Dimethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$. Schmelzp. 180—181°[5])[6]).

---

[1]) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie **138**, 64 [1866]. — Tschirch u. Polášek, Archiv d. Pharmazie **235**, 125 [1897].

[2]) Bamberger, Monatshefte f. Chemie **12**, 452 [1891].

[3]) Knitl, Archiv d. Pharmazie **237**, 258 [1899]. — Tschirch, Die Harze. S. 376.

[4]) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie **138**, 64 [1866].

[5]) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 654 [1878].

[6]) Hilger u. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 26, 685 [1876]. — Perkin, Proc. Chem. Soc. London **198**, 185 [1898/99]. — Tauret, Bulletin de la Soc. chim. **49**, 20 [1888]. — Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 946 [1881].

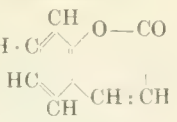
[7]) Finnemore, Pharmac. Journ. [4] **29**, 145 [1909].

Umbelliferon, 8-Oxycumarin.

Mol.-Gewicht 162,06.

Zusammensetzung: 66,64% C, 3,74% H, 29,62% O.

$C_9H_6O_3$.



Anhydrid der 2, 4-Dioxyzimtsäure, Umbellsäure

$$C_9H_8O_4 = (OH)^{2,4} \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

Vorkommen: Im persischen Umbelliferenharz[1]), in der Rinde von Daphne Mezereum[2]), in der Sumbulwurzel[3]). In Asa foetida, im Galbanumharz[4]). Im Loretiaharz[5]), im Sagapenharz[6]).

Bildung: Bei der trocknen Destillation von Umbelliferenharzen[7]). Beim Erhitzen gleicher Mengen Äpfelsäure und Resorcin mit konz. H_2SO_4[8]). Aus Ferulasäure und Resorcin mit 55proz. H_2SO_4 im Rohr[9]). Durch Erhitzen der Umbellsäure[10]).

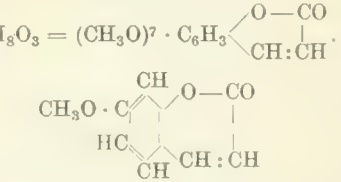
Darstellung: Aus dem Galbanumharz[11]), aus Resorcin[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 223—224°. Nadeln[13])[14]). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther. Löst sich mit blauer Fluorescenz in konz. H_2SO_4. Riecht in der Hitze nach Cumarin. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Reduziert heiß Silberlösung, aber nicht Fehling, Natronamalgam liefert Hydroumbellsäure; Kalischmelze β-Resorcylsäure und Resorcin.

Umbelliferon-7-Methyläther.

Mol.-Gewicht 176,08.

Zusammensetzung: 68,15% C, 4,59% H, 27,26% O.



Vorkommen: In den Blättern des Bruchkrautes (Hernaria hirsuta L.)[15]).

Darstellung: Umbelliferon wird mit Kalilauge, Jodmethyl und Methylalkohol gekocht[16]). Schmelzp. 117—118°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[1]) Hirschsohn, Jahresber. d. Chemie **1875**, 859.
[2]) Zwenger u. Sommer, Annalen d. Chemie **115**, 15 [1860].
[3]) Knitl, Archiv d. Pharmazie **237**, 270 [1899].
[4]) Tschirch, Die Harze. S. 347, 366.
[5]) Thoms, Notizblätter des botan. Gartens zu Berlin II, Nr. 19 [1899].
[6]) Tschirch u. Hohenadel, Archiv d. Pharmazie **233**, 259 [1895].
[7]) Sommer, Jahresber. d. Chemie **1859**, 573.
[8]) Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 932 [1884].
[9]) Tschirch u. Polášek, Archiv d. Pharmazie **235**, 128 [1897].
[10]) v. Pechmann u. Graeger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 386 [1901].
[11]) Hlasiwetz u. Grabowski, Annalen d. Chemie **139**, 100 [1866].
[12]) Bizarri, Gazzetta chimica ital. **15**, 33 [1885].
[13]) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 994 [1879]. — Posen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2745 [1881].
[14]) v. Pechmann, Annalen d. Chemie **264**, 284 [1891]. — Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1794 [1896].
[15]) Barth u. Herzig, Monatshefte f. Chemie **10**, 162 [1889].
[16]) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 996 [1879].

2,4-Dimethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)^{2,4} \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$. α-Säure Schmelzp. 138°[1]). Aus dem Umbelliferon-7-Methyläther in Kalilaugelösung mit Methylalkohol und Jodmethyl beim Stehenlassen in der Kälte. β-Säure Schmelzp. 184°[2]). Wie die α-Säure gebildet, im Rohr bei 100°.

Umbelliferon-7-Äthyläther $C_{14}H_{10}O_3 = (C_2H_5O)^7 \cdot C_6H_3 \begin{cases} O—CO \\ | \\ CH:CH \end{cases}$. Schmelzp. 88°. Aus Umbelliferon und Kalilauge, Jodäthyl und Äthylalkohol[3]).

Acetumbelliferon $C_{11}H_8O_4 = (CH_3CO \cdot O)^4 \cdot C_6H_3 \begin{cases} O—CO \\ | \\ CH:CH \end{cases}$. Beim Erhitzen von Umbilliferon und Acetylchlorid oder Acetanhydrid[4]) Durch trockne Destillation von acetylumbelliferoncarbonsaurem Ag[5]). Schmelzp. 140°. Prismen aus Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien tritt Spaltung ein. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

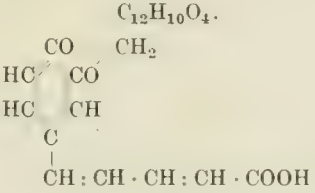
3-Bromumbelliferon-7-methyläther $C_{10}H_7O_3Br = (CHO)_3^7 \cdot C_6H_3 \begin{cases} O—CO \\ | \\ CH:CBr^3 \end{cases}$. Aus Umbelliferonmethyläther mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Schmelzp. 154—154,5°[5]).

Piperinsäure.

Mol.-Gewicht 218,10.

Zusammensetzung: 66,03% C, 4,63% H, 29,34% O.

$C_{12}H_{10}O_4$.



Vorkommen: Im Piperin, gebunden an Piperidin[6]).

Bildung: Beim Kochen von Piperonylacrolein $CH_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$ mit geschmolzenem Natriumacetat[7]). Durch Kondensation von Piperonylacrolein mit Malonsäure, wobei die sich bildende Piperonylenmalonsäure $CH_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2$ über ihren Schmelzpunkt erhitzt 1 Mol. Kohlensäure verliert[8]).

Darstellung: Piperin wird mit alkoholischer Kalilauge 24 Stunden erhitzt und aus Wasser umkrystallisiert. Aus der heißen Lösung wird mit Salzsäure die Säure ausgefällt[9]).

Physiologische Eigenschaften: Piperinsäure lähmt bei Fröschen das Zentralnervensystem und stellt das Herz in der Diastole still[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 216—217°, nach dem Erstarren Schmelzp. 212—213°. Nadeln. Sublimiert. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Kaliumpermanganat oxydiert in neutraler Lösung bei 4° zu Piperonal, Piperonylsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Kohlensäure[11]). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Protocatechusäure, Essigsäure und Oxalsäure[12]). Nimmt in ätherischer Lösung 4 Mol. Brom auf. Na · $C_{12}H_9O_4$ schwer löslich in Wasser. Äthylester (Schmelzp. 77—78°).

---

[1]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2116 [1883]. — Will u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1778 [1886].

[2]) Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2080 [1885].

[3]) Will u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1179 [1886].

[4]) Hlasiwetz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 551 [1872].

[5]) v. Pechmann u. Graeger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 383 [1901].

[6]) Rügheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1390 [1882].

[7]) Ladenburg u. Scholtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2958 [1894].

[8]) Scholtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1187 [1895].

[9]) Babo u. Keller, Jahresber. d. Chemie **1857**, 413; Journ. f. prakt. Chemie **72**, 53 [1905]. — Strecker, Annalen d. Chemie **105**, 139 [1858]. — Fittig u. Mielck, Annalen d. Chemie **152**, 28 [1869].

[10]) Fränkel, Arzneimittelsynthese. S. 114.

[11]) Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2375 [1890].

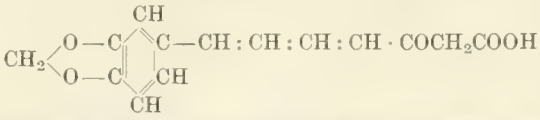
[12]) Strecker, Annalen d. Chemie **118**, 280 [1861].

Methysticinsäure.

Mol.-Gewicht 260,12.

Zusammensetzung: 64,59% C, 4,66% H, 30,75% O.

$$C_{14}H_{12}O_5 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot C_4H_4 \cdot COCH_2COOH.$$



Bildung: Aus dem Methysticin $C_{14}H_{11}O_5CH_3$ der Kawawurzel durch 24-stündige Einwirkung von alkoholischer Normal-Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraunes Pulver vom Schmelzp. 183,5 bis 184,5°. Wird durch Essigsäure aus der Lösung des Kalisalzes gefällt. Schwer löslich. Nicht esterifizierbar durch Alkohol und HCl oder H_2SO_4, noch durch Dimethylsulfat. Geht durch Erhitzen mit 4 Vol. Eisessig auf dem Wasserbade in Methysticol über $C_{13}H_{12}O_3$ (identisch mit Piperonylenaceton), Blätter aus Alkohol vom Schmelzp. 89,5—90,5°[2]).

Plumeriasäure.

Mol.-Gewicht 210,10.

Zusammensetzung: 57,11% C, 4,81% H, 38,08% O.

$$C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_2(OH)_2(CH_2OH)CH : CHCOOH\ (?).$$

Vorkommen: Im Milchsafte der Plumeria acutifolia Poir.[3]) als Kalksalz.

Darstellung: Der eingetrocknete Milchsaft wird mit Ligroin behandelt und der Rückstand in warmer, verdünnter Essigsäure gelöst. Die aus dem eingedampften Filtrat gewonnenen Krystalle werden mit Pottasche behandelt und die darauf mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung mit Äther ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Krystalle (aus H_2O) vom Schmelzpunkt 139° unter Zersetzung. Löslich, außer in heißem H_2O in Alkohol oder Äther, schwer in Chloroform. Oxydation mittels Chromsäure führt zu Ameisensäure und einer zweibasischen Säure, die schwer in H_2O löslich, in feinen Nadeln sublimiert und oberhalb 240° schmilzt; Reduktion mittels Natriumamalgam bei 100° ergibt Hydroplumeriasäure $C_{10}H_{12}O_5$[4]). Bei der trocknen Destillation entstehen Essigsäure und Zimtaldehyd (?), durch die Kalischmelze Salicylsäure.

Salze: $C_{10}H_6K_4O_5 + 3\,H_2O$, zerfließliche Krystalle. — $(C_{10}H_9O_5)_2Ca + 4\,H_2O$, wenig löslich in H_2O (1 : 200 bei 20°), aus dem sekundären Salz durch Säurezusatz. — $C_{10}H_8CaO_5 + 5\,H_2O$, findet sich im Milchsafte der Plumeria; wenig löslich in H_2O (1 : 400 bei 20°). — $(C_{10}H_7O_5)_2Ca_3 \cdot 8\,H_2O$ ($+ 10\,H_2O$), Prismen aus dem sekundären Salz durch Kalkwasserzusatz. — $C_{10}H_8Ag_2O_5 \cdot H_2O$, in H_2O fast unlösliches, krystallinisches Pulver. — $C_5H_7Ag_3O_5 + H_2O$, Nadeln.

Daphnetin, 3, 4-Dioxycumarin, Anhydrid der Daphnetinsäure oder 2, 3, 4-Trioxyzimtsäure.

Mol.-Gewicht 178,06.

Zusammensetzung: 60,66% C, 3,40% H, 35,94% O.

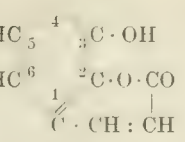
$$C_9H_6O_4 = (OH)_2C_6H_2\langle{}^{CH:CH}_{O\ \cdot CO}\rangle$$

[1]) Winzheimer, Archiv d. Pharmazie **246**, 338 [1908]. — Pommeranz, Monatshefte f. Chemie **9**, 863 [1888]; **10**, 783 [1889].

[2]) Winzheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2377 [1908].

[3]) Oudemans, Annalen d. Chemie **181**, 154 [1876].

[4]) Oudemans, Annalen d. Chemie **181**, 171 [1876].



Vorkommen: Im Glucosid Daphnin $C_{15}H_{16}O_9 + 2\,H_2O$.

Bildung: Aus Daphnin neben Glucose[1]) durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder durch Behandeln mit Emulsin; aus Pyrogallol, Äpfelsäure und Schwefelsäure durch Erhitzen[2]); aus Pyrogallolaldehyd $(OH)_3C_6H_2CHO$. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat durch fünfstündiges Erhitzen auf 170—180°[3]).

Darstellung: Man erhitzt ein äquivalentes Gemisch von Pyrogallol und Äpfelsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure, trägt das resultierende Produkt in Eiswasser ein und krystallisiert aus Alkohol um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 253° bis 256° unter Zersetzung. Löslich in heißem Alkohol und H_2O, wenig in Äther. Die Lösungen fluorescieren. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung und Verbreitung eines cumarinartigen Geruches. Die Alkalilösung zersetzt sich in der Siedehitze. Die wässerige Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine grüne, durch Sodazusatz rot werdende Färbung; sie reduziert Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Mit Ca-, Ba-, Pb-Salzen gelbe Niederschläge. Reaktionen[4]).

Salze: $C_9H_5KO_4$, rote Nadeln. — $C_{18}H_{11}KO_8$, gelbe, durch heißes H_2O zersetzliche Nadeln. — $C_9H_4PbO_4$.

Äthyläther $HO(OC_2H_5)C_6H_2\begin{cases}CH:CH\\ |\\ O\cdot CO\end{cases}$. Aus Daphnetin durch Kochen mit KOH und Jodäthyl in abs. Alkohol neben dem Diäthyläther[5]). Trennung der beiden Äther durch kalihaltiges Wasser und Ausschütteln mit Äther. Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 155°. Löslich in Alkohol oder Äther. Diäthyläther, Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 72°.

Diacethyldaphnetin $(CH_3CO\cdot O)_2C_6H_2\begin{matrix}CH:CH\\ |\\ O\cdot CO\end{matrix}$. Aus Daphnetin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Pechmann, Gattermann). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 129—130°. Löslich in Äther und Benzol.

Dibenzoyldaphnetin $(C_6H_5CO\cdot O)\cdot C_6H_2\begin{matrix}CH:CH\\ |\\ O\cdot CO\end{matrix}$. Aus Daphnetin und Benzoylchlorid[6]). Warzen vom Schmelzp. 152°. Löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther.

Bromdaphnetindiäthyläther $(C_2H_5O)_2C_6H_2\begin{cases}CH:CBr\\ |\\ O\cdot CO\end{cases}$ (?). Aus Daphnetindiäthyläther und Brom in CS_2 (Will und Jung). Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 115°. Löslich in Äther und Benzol.

Acetyltetrabromdaphnetin $C_9HBr_4(CH_3CO)O_4$. Aus Acetyldaphnetin und Brom bei 100°. Schmelzp. 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther und Chloroform, wenig löslich in heißem Alkohol.

Triäthylätherdaphnetinsäure $(C_2H_5O)_3C_6H_2CHCHCOOH$. Aus Daphnetindiäthyläther[7]). Schmelzp. 193°. Löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in H_2O.

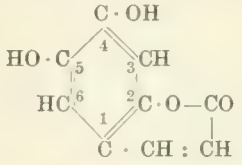
---

[1]) Zwenger, Annalen d. Chemie **115**, 8 [1860].
[2]) Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 934 [1884].
[3]) Gattermann u. Köbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 287 [1899].
[4]) Pechmann u. Cohen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2188 [1884].
[5]) Will u. Jung, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1083 [1884].
[6]) Stünkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 113 [1879]. — Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 935 [1884].
[7]) Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2082 [1882].

Äsculetin, 4,5-Dioxycumarin, Anhydrid der Äsculetinsäure oder 2,4,5-Trioxyzimtsäure.

Mol.-Gewicht 178,06.
Zusammensetzung: 60,66% C, 3,40% H, 35,94% O.

$$C_9H_6O_4 + H_2O = (OH)_2C_6H_2\begin{cases}CH:CH\\ O\cdot CO\end{cases}.$$



Vorkommen: Im Glucosid Äsculin[1]), dem Schillerstoff der Roßkastanienrinde und Gelsemiumrinde; in den Samen von Euphorbia Lathyris[2]).

Bildung: Aus Äsculin durch Hydrolyse mit H_2O [3]) oder Barytwasser[4]) oder mit verdünnten Mineralsäuren oder Emulsin bei 26—30°:

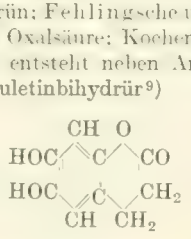
$$\underset{\text{Äsculin}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Äsculetin}}{C_9H_6O_4};$$

aus Oxyhydrochinonaldehyd $C_6H_3(OH)_2CHO$ durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 170—180° [5]); durch trockne Destillation der Äsculetin-α-carbonsäure[6]).

Darstellung: Äsculin wird mit konz. HCl einige Zeit gekocht, der mit H_2O gefällte Niederschlag in warmem Alkohol gelöst und mit Bleiacetat gefällt. Nach Auswaschen mit Alkohol und heißem H_2O wird das Bleisalz in wässeriger Suspenison durch H_2S zerlegt[7]).

Physiologische Eigenschaften: Äsculetin entsteht im Organismus aus Äsculin neben Glucose; es ist wirkungslos und wird teils als freie Äsculetinsäure, teils an Basen gebunden im Harn ausgeschieden[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution[5]). — Nadeln vom Schmelzp. über 270° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, heißem H_2O, in verdünntem Alkali mit gelber Farbe, fast unlöslich in Äther. Die heiß gesättigte, wässerige Lösung fluoresciert bläulich; Eisenchlorid färbt sie grün; Fehlingsche und Silberlösung werden in der Wärme reduziert. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure; Kochen mit Barytwasser führt in Äsculetinsäure über[1]); durch konz. Kalilauge entsteht neben Ameisensäure Oxalsäure und Äscioxalsäure, durch Natriumamalgam Äsculetinbihydrür[9])



Mit Natriumbisulfit entstehen Sulfonsäuren[10]).

[1]) Rochleder, Jahresber. d. Chemie **1863**, 589.
[2]) Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3347 [1890].
[3]) Ter Meulen, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 444 [1905].
[4]) Rochleder, Jahresber. d. Chemie **1856**, 678.
[5]) Gattermann u. Köbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 287 [1899]. — Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2072 [1882]; **16**, 2106 [1883]. — Will u. Albrecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2098 [1884].
[6]) v. Pechmann u. v. Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 426 [1901].
[7]) Zwenger, Annalen d. Chemie **90**, 68 [1854].
[8]) Modica, Annali di Chim. e di Farm. **18**, 12 [1893].
[9]) Liebermann u. Lindenbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2919 [1902].
[10]) Liebermann u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2609 [1901]. — Knietsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1595 [1880].

Asculetinhydrat $C_9H_6O_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Kommt in der Roßkastanienrinde vor[1]). Schmelzp. über 250° (aus H_2O). Sublimiert bei 203°. Geht durch Erhitzen im CO_2-Strom auf 200° oder durch heiße HCl in Äsculetin über.

Dianiläsculetin $C_9H_6O_2(NC_6H_5)_2$. Aus Äsculetin und Anilin bei 200°[2]). Amorphes, braunes Pulver. In Alkohol mit roter Farbe löslich.

4-Methyläther $(OH) \cdot (OCH_3)C_6H_2 \begin{matrix} CH \cdot CH \\ | \quad \| \\ O \cdot CO \end{matrix}$. Aus Äsculetin, Jodmethyl und Kalihydrat in Methylalkohol[3]). Nadeln vom Schmelzp. 184°. Unlöslich in H_2O oder Ligroin, löslich in Alkohol, Äther oder Alkalien, aus diesen durch Säuren fällbar.

3-Methyläther. Chrysatropasäure, Scopoletin[4]) (aus dem Glykosid Scopolin), Gelseminsäure (aus Gelsemium sempervirens) $(OCH_3) \cdot (OH) \cdot C_6H_2 \begin{matrix} CH \cdot CH \\ | \quad \| \\ O \quad CO \end{matrix}$. Mol.-Gewicht $C_{10}H_8O_4$ 192,08. Zusammensetzung: 62,47% C, 4,21% H, 33,32% O.

Vorkommen: In der Wurzel von Scopolia japonica[5]); in Atropa Belladonna[6]); in der Wurzel von Gelsemium sempervirens[7]); in den Blättern und im Holz der Fabiana imbricata[8]).

Bildung: Aus der glykolytischen Gerbsäure Fabianaglykotannoid[8]); beim Kochen von Scopolin mit verdünnter H_2SO_4[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln vom Schmelzp. 202° bis 203° (unkorr.), 206° (korr.). Sublimierbar. Löslich in Eisessig, heißem Alkohol, wenig in H_2O oder Äther, unlöslich in Benzol. Die alkoholische Lösung fluoresciert blau. Löslich in Alkalien. HJ zerlegt in Äsculetin und CH_3J. Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün, auf Zusatz von wenig verdünnter H_2SO_4 indigoblau. Konz. HNO_3 löst gelbrot, auf Zusatz von Ammoniak blutrot.

3-Methyläsculetin $(HO)_2 \cdot C_6H_2 \begin{matrix} C(CH_3) \cdot CH \\ | \quad \| \\ O \quad CO \end{matrix}$. Aus Oxyhydrochintriacetat und Acetessigester durch konz. H_2SO_4 oder $ZnCl_2$[9]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 269° bis 270° (beginnen bei 250° bereits zu sintern). Löslich in Eisessig, Alkohol, heißem H_2O, in verdünntem Alkali mit blauer Fluorescenz. $FeCl_3$ färbt grün, bei Gegenwart von Bisulfitlösung in der Hitze blau.

Dimethyläther $C_6H_4O_2(OCH_3)_2$. Durch Destillation von dimethyläsculetin-3-carbonsaurem Silber im Wasserstoffstrom[9]); analog dem Monoäther[3]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzpunkt 144°; 141—142°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in verdünntem Alkali.

4-Äthyläther $(OH)(OC_2H_5)C_6H_2 \begin{matrix} CH \cdot CH \\ | \quad \| \\ O \quad CO \end{matrix}$. Aus Äsculetin, Jodäthyl und Kalihydrat in Äthylalkohol[10]). Schmelzp. 143° (aus verdünntem Alkohol). Löslich in Alkohol, Äther, wenig in heißem H_2O.

Diäthyläther $(OC_2H_5)_2C_6H_2 \begin{matrix} CH \cdot CH \\ | \quad \| \\ O \cdot CO \end{matrix}$[3]). Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 109°. Löslich in Alkohol oder Äther.

Diacetyläsculetin $(CH_3CO \cdot O)_2C_6H_2 \begin{matrix} CH \cdot CH \\ | \quad \| \\ O \cdot CO \end{matrix}$. Aus Äsculetin durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[11]); aus Oxyhydrochinonaldehyd[12]); aus der Bisulfitverbindung $C_9H_6O_4 \cdot NaHSO_3$ durch Acetylierung[13]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 133—134°.

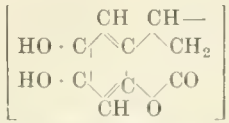
---

[1]) Rochleder, Jahresber. d. Chemie **1863**, 588.
[2]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 473 [1871]; **13**, 1953 [1880].
[3]) Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2075 [1882].
[4]) Schmidt, Archiv d. Pharmazie **228**, 435 [1890].
[5]) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **3**, 171 [1884].
[6]) Kunz, Jahresber. d. Chemie **1885**, 1810.
[7]) Schmidt, Archiv d. Pharmazie **236**, 324 [1898].
[8]) Kunz u. Krause, Archiv d. Pharmazie **237**, 13 [1899].
[9]) v. Pechmann u. v. Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 423 [1901].
[10]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2107 [1883].
[11]) Liebermann u. Knietsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1591 [1880].
[12]) Gattermann u. Köbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 288 [1899].
[13]) Liebermann u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2609 [1901].

Dibromäsculetin $C_9H_4Br_2O_4$. Beim Behandeln von Dibromäsculin $C_{15}H_4Br_2O_9$ mit konz. H_2SO_4[4]. Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 233°.

Tribromäsculetin $C_9H_3Br_3O_4$[1]. Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 240° unter Zersetzung.

Hydroäsculetin (Äscorcin)



Aus Hydroäsculin durch Erwärmen mit HCl[2]. Farblose Krystalle vom Zersetzungsp. ca. 300°. Wenig löslich, in warmen Alkalien mit grüner Farbe. Verbindet sich mit Natriumbisulfit.

Äsculetin-α-carbonsäure $(HO)_2C_6H_2\langle^{CH:C\cdot COOH}_{O\cdot CO}$. Der Äthylester entsteht aus Oxyhydrochinonaldehyd und Malonester bei Pyridingegenwart[3]. Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 270° unter CO_2-Entwicklung und Bildung von Äsculetin.

Äsculetin-β-carbonsäure $(OH)_2\cdot C_6H_2\langle^{C(COOH):CH}_{O\text{———}CO}$. Der Äthylester entsteht aus Oxyhydrochinon und Oxalessigester durch Kochen mit 50proz. alkoholischer Chlorzinklösung[8]. Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 295° unter Bräunung. Löslich in Alkohol oder heißem H_2O, unlöslich in Äther.

Limettin. Citrapten, 4,6-Dimethoxycumarin (Citronenölcampher).

Mol.-Gewicht 206,1.

Zusammensetzung: 64,05% C, 4,90% H, 31,05% O.

$$C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3O)_2\cdot C_6H_2\langle^{O\text{—}CO}_{CH:CH}.$$

Vorkommen: Im ätherischen Öl der Citrusarten[4], im Citronenöl, im Citrus Limetta[5]. Im italienischen Limettöl und im Cedroöl[6].

Darstellung: Aus Phloroglucinaldehyd wird Dioxycumarin dargestellt und letzteres in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion erhitzt[7].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 146—147°. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz, schwer löslich in Wasser. Sublimiert. Löst sich in heißer Kalilauge, beim Ansäuern geht die ausgeschiedene Säure wieder in das Anhydrid über. Durch Kalischmelze entstehen Essigsäure und Phloroglucin. Wird nicht angegriffen durch Acetylchlorid, Phenylhydrazin, Natriumamalgam.

Derivate: 4,6-Dimethoxycumarsäure $(CH_3O)_2\cdot C_6H_2{}^{OH}_{CH:CH\cdot COOH}$. Aus Limettin durch Erhitzen in alkalischer Lösung[8].

Monochlorlimettin $(CH_3O)_2\cdot C_6HCl\langle^{O\text{—}CO}_{CH:CH}$. Aus Limettin und Chlor. Wird von Kalilauge nicht angegriffen[8]. Schmelzp. 242°.

[1]) Liebermann u. Mastbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 475 [1881].

[2]) Liebermann u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2609 [1901].

[3]) v. Pechmann u. v. Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 426 [1901].

[4]) Boissenot, Journ. d. Pharmazie **1829**, 324. — Blanchet u. Sell, Annalen d. Chemie **6**, 281 [1833]. — Mulder, Annalen d. Chemie **31**, 69 [1839]. — Berthelot, Annalen d. Chemie **88**, 346 [1853]. — Crismer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **6**, 30 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 661 [1891].

[5]) Tilden u. Beck, Journ. Chem. Soc. London **1890**, I, 323; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 500 [1890]. — Tilden, Journ. Chem. Soc. London **1892**, I, 344; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 585 [1892].

[6]) The Analyst **26**, 260 [1901].

[7]) Schmidt u. Flächer, Apoth.-Ztg. **16**, 619 [1901]; Archiv d. Pharmazie **242**, 288 [1904].

[8]) Tilden-Burrows, Journ. Chem. Soc. **61**, 344 [1892]; Proc. Chem. Soc. **17**, 216 [1902]; Journ. Chem. Soc. **81**, 508 [1902].

Dichlorlimettin $(CH_3O)_2 \cdot C_6HCl \cdot \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:CCl \end{matrix}$. Aus Limettin und Chlor bei Gegenwart von Jod[1]). Schmelzp. 275°.

Dibromlimettin $(CH_3O)_2 \cdot C_6HBr \begin{matrix} C-CO \\ | \\ CH:CBr \end{matrix}$. Schmelzp. 297°. Durch Kochen mit Kalilauge Brom-4, 6-Dimethoxycumarilsäure $(CH_3O)_2 \cdot C_6HBr \begin{matrix} O \\ CH \end{matrix} C \cdot COOH$.

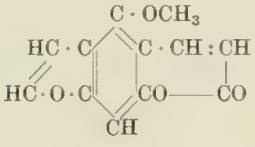
4, 6-Dimethoxy-α-methylcumarin $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2 \begin{matrix} O-CO \\ | \\ CH:C \cdot CH_3 \end{matrix}$. Aus dem Silbersalz des Limettin und Jodmethyl; löslich in Alkalien, durch Säuren wieder fällbar[1]).

Bergapten.

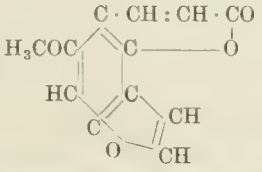
Mol.-Gewicht 216,08.

Zusammensetzung: 66,64% C, 3,74% H, 29,62% O.

$C_{12}H_8O_4$.



oder



Vorkommen: Im rohen Bergamottöl, aus welchem es sich beim Stehen abscheidet[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 188°. Geruchlos; sublimierbar. Durch die Kalischmelze entsteht Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$. Durch Einwirkung von Brom entsteht bei Gegenwart von Chloroform $C_{12}H_7Br_3O_4$.

Substitutionsprodukte: Nitrobergapten $CH:CHOC_6NO_2(OCH_3)CHCHCOO$. Entsteht durch Nitrierung von Bergapten in Eisessiglösung durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,41)[3]). Gelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 246° unter Zersetzung (bräunt sich bei 230° bereits). Durch weitere Einwirkung von HNO_3 entstehen die Säure $C_{10}H_7NO_2O_5$ vom Schmelzp. 200° und ein Aldehyd $C_{10}H_7NO_2O_4$.

Methylbergaptensäure $CH:CH \cdot OC_6H(OCH_3)_2CH:CHCOOH$. Der Methylester entsteht aus Bergapten, Jodmethyl und Alkali[4]). Tafeln aus Alkohol vom Schmelzp. 138°. Der Methylester bildet Prismen vom Schmelzp. 52°.

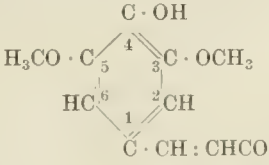
Äthylbergaptensäure $CH:CHOC_6H(OCH_3OC_2H_5)CH:CHCOOH$. Entsteht analog der Methylbergaptensäure[4]). Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 142°.

Sinapinsäure, 3, 5-Dimethoxy-4-Oxyzimtsäure.

Mol.-Gewicht 224,12.

Zusammensetzung: 58,90% C, 5,41% H, 35,69% O.

$C_{11}H_{12}O_5 = HO(CH_3O)_2C_6H_2CH:CHCOOH$.[5])



[1]) Tilden-Burrows, Journ. Chem. Soc. **61**, 344 [1892]; Proc. Chem. Soc. **17**, 216 [1902]; Journ. Chem. Soc. **81**, 508 [1902].

[2]) Mulder, Annalen d. Chemie **31**, 70 [1839]. — Ohme, Annalen d. Chemie **31**, 320 [1839]. **37**, 197 [1841]. — Pommeranz, Monatshefte f. Chemie **12**, 380 [1891].

[3]) Pommeranz, Monatshefte f. Chemie **14**, 28 [1893].

[4]) Pommeranz, Monatshefte f. Chemie **12**, 384 [1891].

[5]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 571—577 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2330 [1897].

Bildung: Aus der im weißen Senfsamen vorkommenden, alkaloidartigen Verbindung Sinapin durch Kochen mit Alkalien entsteht Sinapinsäure und Cholin[1]):

$$\begin{matrix} C_2H_4OC_{11}H_{11}O_4 \\ N(CH_3)_3 \\ OH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_2H_4OH \\ N(CH_3)_3 \\ OH \end{matrix} + HO(CH_3O)_2C_6H_2CH{:}CHCOOH.$$

Darstellung: Man kocht Rhodansinapin mit überschüssigem Barytwasser fünf Minuten, zerlegt den Niederschlag durch verdünnte HCl, löst die Säure in heißem Alkohol und fällt mit H_2O oder krystallisiert aus Alkohol um[2]). — Sinapinsäure wird ferner synthetisch dargestellt aus Pyrogalloldimethyläther $HO(CH_3O)_2C_6H_3$ über Syringaaldehyd $HO(CH_3O)_2C_6H_2CHO$[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 186—192°. In heißem Alkohol leicht löslich, schwer in H_2O und Äther. $K_2Cr_2O_7$ oxydiert zu Dioxychinondimethyläther $C_6H_2(O_2)(OCH_3)_2$[4]). Addiert Brom. Durch die Kalischmelze entsteht Pyrogallol (?). — Die Salze sind unbeständig und meist schwer löslich. Das K-Salz zersetzt sich an der Luft sofort, es gibt mit $FeCl_3$ einen roten Niederschlag. $C_{11}H_{10}O_5Ba$ (bei 110°) ist ziemlich beständig.

Acetylsinapinsäure $CH_3CO \cdot O(CH_3O)_2C_6H_2CH : CHCOOH$. Aus Sinapinsäure und Essigsäureanhydrid[3]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 181—187°. Löslich in heißem H_2O und Essigäther. Durch Oxydation entsteht Acetylsyringasäure. $FeCl_3$ färbt nicht[5]).

Äthylester $HO(CH_3O)_2C_6H_2CH : CHCO_2C_2H_5 - H_2O$. Aus der Säure in alkoholischer Lösung durch HCl-Gas[6]). Schuppen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 80—81°. Wenig in H_2O löslich.

Methylsinapinsäure $(CH_3O)_2C_6H_2CH : CHCOOH$. Aus ihrem Methylester durch alkoholische KOH[6]). Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 123—124°. In H_2O wenig, in andern Lösungsmitteln leicht löslich[7]). Kaliumpermanganatlösung oxydiert zu Trimethyläthergallussäure.

Methylsinapinsäuremethylester $(CH_3O)_3C_6H_2CH : CHCO_2CH_3$. Aus Sinapinsäure und Jodmethyl durch Erhitzen im Rohr auf 100° bei CH_3ONa-Gegenwart[6]). Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 91—91,5°. Destilliert unzersetzt.

[1]) Babo u. Hirschbrunn, Annalen d. Chemie **84**, 19, 107 [1852].
[2]) Remsen u. Coale, Amer. Chem. Journ. **6**, 53 [1884/85].
[3]) Graebe u. Martz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 103 [1903].
[4]) Gadamer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2330 [1897].
[5]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 102 [1897].
[6]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 103 [1897].
[7]) Mauthner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2530 [1908].

H. Einbasische Aldehydocarbonsäuren.

Von

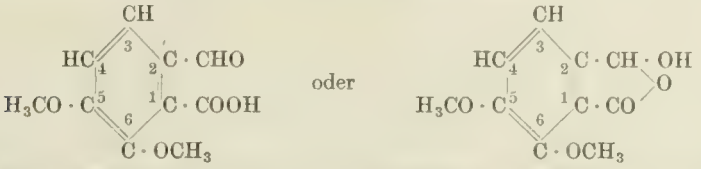
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Opiansäure, 5, 6-Dimethoxy-2-aldehydobenzoesäure.

Mol.-Gewicht 210,10.

Zusammensetzung: 57,11% C, 4,81% H, 38,08% O.

$$C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2C_6H_2(CHO)COOH.$$



Bildung: Aus Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$ durch Oxydation mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 [1]) oder mit HNO_3 [2]) oder mit Platinchlorid [3]); aus Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ durch Oxydation mit HNO_3 oder $KMnO_4$ [4]).

Darstellung: In eine kochende Lösung von Narkotin in überschüssiger verdünnter H_2SO_4 wird in kleinen Mengen schnell hintereinander Braunstein eingetragen, die heiße Lösung filtriert und die Säure aus H_2O umkrystallisiert [5]). Oder man leitet in die kochende, wässerige Lösung von Rohopiansäure einige Stunden salpetrige Säure und oxydiert die nach dem Erkalten auskrystallisierte Säure in heißer, verdünnter H_2SO_4-Lösung mittels $KMnO_4$ [6]).

Physiologische Eigenschaften: Opiansäure wirkt bei Kaltblütern durch zentrale Lähmung narkotisch [7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution [8]). — Dünne, feine Prismen vom Schmelzp. 145°; 150°. Molekulare Verbrennungswärme 1090,4 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen [9]). Löslich in kaltem H_2O (1:400), in heißem (1:60) [10]); löslich in Alkohol oder Äther. Geht beim Erhitzen auf 160° oder durch PCl_5 in das Anhydrid $C_{20}H_{18}O_9$ über; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das indifferente Acetylderivat $CH_3CO \cdot C_{10}H_9O_5$. Oxydation der Opiansäure liefert Hemipinsäure $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2$. Reduktion mit Natriumamalgam oder Zink und H_2SO_4 liefert Mekonin $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}O$; Erwärmen mit konz. KOH liefert Hemipinsäure und Mekonin [11]). Durch konz. HNO_3 entstehen Nitroprodukte, durch PCl_5 ein Chlorid, welches durch Reduktion in Mekonin übergeht. Durch Einwirkung von HCl oder HJ wird bei 100° Noropiansäure $(HO)_2C_6H_2(CHO)COOH$ [12]) ge-

[1]) Wöhler, Annalen d. Chemie **50**, 1 [1844].
[2]) Anderson, Annalen d. Chemie **86**, 193 [1853].
[3]) Blyth, Annalen d. Chemie **50**, 37 [1844].
[4]) Freund u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2799 [1886].
[5]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **3**, 350 [1882].
[6]) Prinz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 353 [1881].
[7]) Marfori, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 190 [1890].
[8]) Bruns, Archiv d. Pharmazie **243**, 49 [1904].
[9]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 268 [1889].
[10]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **13**, 703 [1892].
[11]) Matthiessen u. Foster, Annalen d. Chemie, Suppl. **1**, 332 [1861].
[12]) Matthiessen u. Foster, Jahresber. d. Chemie **1867**, 519. — Wright, Jahresber. d. Chemie **1877**, 770.

bildet, bei 170° Isovanillin $CH_3OC_6H_3OHCHO$ und dann Protocatechualdehyd $(OH)_2C_6H_3CHO$. Salzsaures Hydroxylamin bildet in der Kälte Opianoximsäureanhydrid, in der Hitze das isomere Hemipinimid. Mit Phenolen in schwefelsaurer Lösung gibt die Opiansäure Färbungen. Mit Alkoholen verbindet sie sich schon beim Kochen zu Estern[1]); charakteristische Färbungen der normalen Ester mit m-Phenylendiaminchlorhydrat[2]). Durch Destillation über Natronkalk wird Methylvanillin $(CH_3O)_2C_6H_3CHO$ erhalten; kondensiert sich mit Ketonen[3]), mit Aceton oder Acetophenon entstehen Mekoninketone; verbindet sich mit Basen und nach Art der Aldehyde mit Ammoniak und schwefliger Säure. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 entsteht Rufiogin; mit Phenol und H_2SO_4 entsteht das Anhydrid einer Säure $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)CHOHC_6H_4OH$. Nachweis des Hydrastins und Narkotins durch Opiansäure[4]). Anilide der Opiansäure[5]).

Salze[6]) **und Derivate:** $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)COONa + 3H_2O$. — $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)COOK + 3\frac{1}{2}H_2O$; aus Alkohol + H_2O. $[(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2]_2Ba + 2H_2O$; Prismen, löslich in H_2O. — $[(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2]_2Pb + 2H_2O$ oder $3H_2O$. — $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$, Prismen vom Zersetzungsp. 200°. — Verbindung mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_5 \cdot C_{10}H_9NO_3$[7]). Nadeln aus H_2O vom Zersetzungsp. 130—132°. Löslich in Alkohol, wenig in H_2O.

Methylester. 1. α-Ester (normaler): $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2CH_3$. Aus opiansaurem Ag und Jodmethyl[8]) oder aus dem Chlorid und Methylalkohol[9]). Nadeln oder Tafeln aus Äther vom Schmelzp. 82—84°; Siedep. 232—234° bei 52 mm. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Ligroin.

2. γ-Ester $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH\cdot OCH_3\\ O\\ CO\end{matrix}$. Aus Opiansäure und Methylalkohol[10]). Nadeln oder Tafeln. Schmelzp. 103—104°. Siedep. 238—239° bei 52 mm. Löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Wird durch Kochen verseift im Gegensatz zum α-Ester.

Äthylester. 1. α-Ester $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2C_2H_5$. Aus opiansaurem Ag und Jodäthyl oder aus dem Chlorid und Alkohol[11]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 63,5—64,5°.

2. γ-Ester $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CHOC_2H_5\\ O\\ CO\end{matrix}$. Durch Sättigen einer alkoholischen Säurelösung mit SO_2. Prismen vom Schmelzp. 92,2°[12]). Löslich in Alkohol oder Äther. Aufkochen mit H_2O verseift.

Propylester $C_{10}H_9O_4OC_3H_7$. Schmelzp. 103°[10]).

Acetylopiansäure $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CHO_2CCH_3\\ O\\ CO\end{matrix}$. Aus Opiansäure durch Acetylierung[13]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 120—121°. Unlöslich in kaltem Alkali.

Opiansäureanhydrid $C_{20}H_{18}O_9$. Aus der Säure durch längeres Erhitzen auf 180 bis 190°[13])[14]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 234°. Löslich in Chloroform und Benzol, wenig in Äther, unlöslich in Alkali. Kochen mit KOH ergibt die Säure zurück, die Kalischmelze Mekonin und Hemipinsäure.

Opianharnstoff $C_{11}H_{12}O_5N_2$. Aus Harnstoff und Opiansäure[15]). Nadeln, Schmelzp. 259° unter Zersetzung.

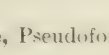
[1]) Liebermann u. Kleemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 881 [1887].
[2]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **23**, 372 [1902].
[3]) Luksch, Monatshefte f. Chemie **25**, 1051 [1904]. — Morgenstern, Monatshefte f. Chemie **30**, 681 [1909].
[4]) Labat, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 743 [1909].
[5]) Meyer u. Turnau, Monatshefte f. Chemie **30**, 481 [1909].
[6]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **13**, 707 [1892].
[7]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **57**, 1083 [1890].
[8]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **3**, 357 [1882]; **13**, 254 [1892].
[9]) Bruns, Archiv d. Pharmazie **243**, 49 [1904]. — Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **13**, 710 [1892].
[10]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **13**, 257 [1892]. — Liebermann u. Kleemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 882 [1887].
[11]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **14**, 311 [1893].
[12]) Anderson, Annalen d. Chemie **86**, 194 [1853].
[13]) Liebermann u. Kleemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2287 [1886].
[14]) Matthiessen, Annalen d. Chemie, Suppl. **7**, 65 [1870]. — Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **4**, 262 [1883].
[15]) Bistrzycki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2522 [1888].

Opiansäureoxim $(CH_3O)_2C_6H_2(CH : NOH)COOH$. Aus der Säure und salzsaurem Hydroxylamin durch verdünnte KOH [1]). Nadeln vom Schmelzp. 82—83°. Löslich in Alkohol, Äther, heißem H_2O, unlöslich in Ligroin.

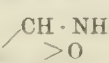
Opiansäuresemicarbazon $(CH_3O)_2C_6H_2(CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)COOH$. Aus der Säure und Semicarbazid [2]). Krystalle aus Eisessig vom Schmelzp. 187°. Äthylester, Nadeln vom Schmelzp. 204°.

Opiansäure-p-phenetidin $(CH_3O)_2C_6H_2(CH : NC_6H_4OC_2H_5)COOH$. Aus der Säure und p-Phenetidin bei 120° [3]). Pulver, Schmelzp. 175°.

Opiananthranilsäure $(CH_3O)_2C_6H_2(CH : N \cdot C_6H_4COOH) \cdot COOH$. Aus den Komponenten [4]). Krystalle vom Schmelzp. 231°.

α-Naphthylaminopiansäure, Pseudoform $(CH_3O)_2C_6H_2$  . Aus Opiansäure und α-Naphthylamin [5]). Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 212° unter Zersetzung.

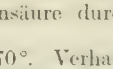
β-Naphthylaminderivate. 1. Normale Form: $(CH_3O)_2C_6H_2(CH : N \cdot C_{10}H_7)COOH$. Aus der Pseudoform durch Soda [5]). Krystalle vom Zersetzungsp. 195—200°, die leicht übergehen in die

2. Pseudoform $(CH_3O)_2C_6H_2$  . Schupppen aus Alkohol vom Schmelzp. 213°.

Thioopiansäure $(CH_3O)_2C_6H_2(CH : S)COOH$. Aus Opiansäure und H_2S [6]). Prismen aus Alkohol, unlöslich in H_2O.

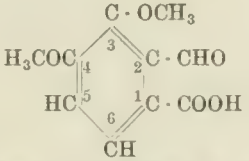
Chloropiansäure $(CH_3O)_2C_6HCl(CHO)COOH$. Aus der Säure und Kaliumchlorat in HCl-Lösung [7]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 210—211°.

Bromopiansäure $(CH_3O)_2C_6HBr(CHO)COOH$. Aus Opiansäure durch Behandeln mit Bromwasser [7]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 204°. Löslich in Alkohol oder Äther.

Nitroopiansäure $(CH_3O)_2C_6HNO_2(CHO)COOH$. In wässeriger Lösung: $(CH_3O)_2$  [8]); aus Opiansäure durch konz. HNO_3 [7])[9]). Prismen aus H_2O vom Schmelzp. 168,5—169,5°; 169—170°. Verhalten gegen Aceton [10]). Nitroopiansäureester [11]).

Aminoopiansäure $(CH_3O)_2C_6HNH_2(CHO)COOH$. Aus der Nitrosäure durch Reduktion [12]). Bräunung bei 220°.

Pseudoopiansäure



Aus Berberal $C_{20}H_{17}NO_7$ durch verdünnte H_2SO_4 [13]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 121 bis 122°. Löslich in Alkohol oder Benzol.

Isopiansäure $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)COOH$. Darstellung des Methylesters aus Aldehydovanillinsäure [14]). Nadeln aus H_2O. Schmelzp. 210—211°. Löslich in Alkohol und Äther.

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **57**, 1071 [1890].
[2]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 177 [1896].
[3]) Goldschmidt, D. R. P. 92 757. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1184.
[4]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2035 [1896].
[5]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 180 [1896].
[6]) Wöhler, Annalen d. Chemie **50**, 12 [1844].
[7]) Prinz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 366 [1881]. — Bistrzycki u. Fink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 936 [1898].
[8]) Wegscheider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1541 [1903].
[9]) Claus u. Predari, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 173, Anm. [1897]. — Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **29**, 713 [1908].
[10]) Book, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1498 [1902].
[11]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **24**, 790 [1903].
[12]) Kleemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 876 [1887].
[13]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **57**, 1064 [1890].
[14]) Tiemann u. Mendelsohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 397 [1877].

J. Zwei- und mehrbasische Säuren.

Von

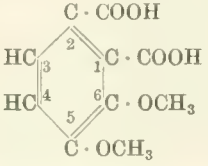
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Hemipinsäure, 5, 6-Dimethoxy-1, 2-Benzoldicarbonsäure.

Mol.-Gewicht 226,10.

Zusammensetzung: 53,07% C, 4,47% H, 42,46% O.

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2\,H_2O = (CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2 + 2\,H_2O.$$



Bildung: Aus Narkotin (Opium) $C_{22}H_{23}NO_7$ durch Oxydation mittels Braunstein und verdünnter Schwefelsäure[1]), oder mittels Platinchlorid[2]) oder Salpetersäure[3]); bei der Oxydation von Berberin $C_{20}H_{19}NO_5$ [4]) oder Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$ [5]) mittels alkalischer Kaliumpermanganatlösung; aus Opiansäure $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)COOH$ durch Oxydation[1]) oder durch die Kalischmelze neben Mekonin[6]); aus dem Narcein (Opium) $C_{23}H_{27}NO_8$ durch Abbau[7]). Ferner aus Hydrochinoncarbonsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ durch Kochen mit (4 Mol.) Dimethylsulfat und ($3^1/_2$ Mol.) Natronlauge[8]); aus 2-Aminoveratrumsäure $NH_2C_6H_2(OCH_3)_2COOH$ [9]).

Darstellung: Aus Opianoximsäureanhydrid $(CH_3O)_2C_6H_2(CH:N)CO$ [10]) durch Kochen mit KOH, Ansäuern und Ausschütteln mit Äther[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution isomerer Hemipinsäuren[12]). — Krystalle ($+\,2\,H_2O$, $+\,\frac{1}{2}\,H_2O$, $+\,2^1\,H_2O$) [13]) bei 100° getrocknet vom Schmelzp. 160—161°; 177° (bei schnellem Erhitzen) unter Aufbrausen. Sublimiert in Blättern. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1024,6 Cal.[14]). Elektrisches Leitungsvermögen[15]). In

[1]) Wöhler, Annalen d. Chemie **50**, 17 [1844].
[2]) Blyth, Annalen d. Chemie **50**, 43 [1844].
[3]) Anderson, Annalen d. Chemie **86**, 194 [1853].
[4]) E. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2589 [1883]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. London **55**, 71 [1889].
[5]) Dobbie u. Lauder, Journ. Chem. Soc. London **67**, 18 [1895]; **75**, 676 [1899].
[6]) Beckett u. Wright, Jahresber. d. Chemie **1876**, 806.
[7]) Freund u. Oppenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1084 [1909].
[8]) Graebe u. Martz, Annalen d. Chemie **340**, 213 [1905].
[9]) Pschorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3411 [1899].
[10]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2923 [1886]. — Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **17**, 118 [1896].
[11]) Goldschmidt, Monatshefte d. Chemie **9**, 766 [1888]. — Liechti, Annalen d. Chemie Suppl. **7**, 150 [1870].
[12]) Wegscheider, Monatshefte d. Chemie **23**, 369 [1902].
[13]) Matthiessen u. Foster, Jahresber. d. Chemie **1867**, 520; Monatshefte f. Chemie **3**, 376 [1882].
[14]) Leroy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 510 [1900].
[15]) Kirpal, Monatshefte f. Chemie **18**, 462 [1897].

H_2O schwer löslich, leichter in Alkohol. Eisenchlorid fällt die wässerige Lösung orangegelb. Geht beim Erhitzen mit konz. Halogenwasserstoffsäuren in Isovanillinsäure $(CH_3O)C_6H_3(OH)COOH$ über, als Zwischenprodukt entsteht Methoxynorhemipinsäure $(CH_3O)C_6H_2(OH)(COOH)_2$, beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 170° entsteht neben Isovanillinsäure Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ [1]); diese Säure entsteht auch beim Erhitzen mit KOH auf 120°; Erhitzen mit Natronkalk führt in Brenzcatechindimethyläther über, mit konz. H_2SO_4 in Rufiogin[2]). Veresterung der Hemipinsäure durch Diazomethan[3]). PCl_5 erzeugt bei 140° das Anhydrid $C_{10}H_8O_5$, bei 170° ein Chlorid, welches von H_2O in HCl, Formaldehyd und Norhemipinsäure $(OH)_2C_6H_2(COOH)_2 + H_2O$ zerlegt wird. Bleizuckerlösung gibt mit Hemipinsäure einen Niederschlag, der sich im Überschuß löst und durch Kochen wieder ausfällt[4]).

Salze: $(CH_3O)_2C_6H_2(COONH_4)(COOH) + H_2O$ [5]). Nadeln, die bei 110° in Hemipinimid übergehen. — $(CH_3O)_2C_6H_2(COOK)(COOH)$, Tafeln, löslich in H_2O oder Alkohol. — $(CH_3O)_2C_6H_2(COOAg)_2$, in H_2O unlöslicher Niederschlag. Verbindungen der Hemipinsäure mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäure[6]).

Derivate: Methylester $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2CH_3)(COOH)$. a) 2-Methylester existiert in zwei Formen. Schmelzp. 121—122° (labile Form), Schmelzp. 138° (stabile Form) durch Umkrystallisieren aus der ersten[7]). Darstellung aus Opiansäuremethylester durch $KMnO_4$ [8]). — b) 1-Methylester entsteht durch Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung der Säure[8]) oder durch wenig Schwefelsäure (Wegscheider). Krystalle aus Benzol oder Chloroform vom Schmelzp. 137—138°. Löslich in Alkohol, Äther, schwer in H_2O oder Ligroin. Die wässerige Lösung wird im Gegensatze zu dem 2-Methylester durch Eisenchloridlösung nicht gelb gefärbt.

Dimethylester $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2CH_3)_2$. Aus Hemipinsäure in Methylalkohol durch längeres Einleiten von HCl in der Siedehitze[8]) oder durch konz. H_2SO_4 (Wegscheider). Schmelzp. 61—62°. Siedep. 207° bei 16,5 mm.

Äthylester $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2C_2H_5)(COOH)$. a) 2-Äthylester aus Hemipinsäureanhydrid und Äthylalkohol oder aus Opiansäureäthylester durch $KMnO_4$ [9]). Krystalle aus Benzol vom Schmelzp. 144—145°. Löslich in H_2O (1 : 50). — b) 1-Äthylester entsteht durch $^1/_2$stündiges Einleiten von HCl in eine siedende Lösung der Säure in abs. Alkohol[10]). Schmelzpunkt 147—149° (aus Äther). Löslich in H_2O.

Diäthylester $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2C_2H_5)_2$. Schmelzp. 72°. Siedep. über 300°. Löslich in Alkohol. Aus dem Ag-Salz und Jodäthyl[11]).

Propylester $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2C_3H_7)(COOH)$. — a) 2-Propylester: Blättchen aus Äther vom Schmelzp. 119—120°; geht beim Erhitzen auf den Schmelzp. 130—132° (Wegscheider). — b) 1-Propylester: Säulen aus Äther vom Schmelzp. 111,5—112,5°; Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 125—126°.

Dipropylester $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2C_3H_7)_2$. Federförmige Aggregate aus Äther vom Schmelzp. 43—45°.

Anhydrid $(CH_3O)_2C_6H_2{<}^{CO}_{CO}{>}O$. Aus der Säure bei 180° [12]), durch PCl_5 [13]), durch Einwirkung gleicher Volumina konz. H_2SO_4 und Methylalkohol[14]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 166—167°. Löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Durch Ammoniakeinwirkung entsteht Hemipin-2-amidsäure[15]).

---

[1]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **4**, 270 [1883].
[2]) Liebermann u. Chojnacki, Annalen d. Chemie **162**, 327 [1872].
[3]) Wegscheider u. Gehringer, Monatshefte f. Chemie **29**, 525 [1908].
[4]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **3**, 363 [1882]; **9**, 771 [1888].
[5]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2924 [1886].
[6]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **55**, 77 [1889]; **57**, 1062, 1099 [1890].
[7]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **18**, 422, 589 [1897].
[8]) Wegscheider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 90 [1883]; Monatshefte f. Chemie **18**, 629 [1897].
[9]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **3**, 369 [1882]; **11**, 539 [1890]; **16**, 115 [1895].
[10]) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **16**, 112 [1895].
[11]) Landau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2090 [1898].
[12]) Beckett u. Wright, Jahresber. d. Chemie **1876**, 807.
[13]) Prinz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 370 [1881].
[14]) Wegscheider, Monatshefte d. Chemie **18**, 649 [1897].
[15]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 271 [1895].

Imid $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$ (?). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 228—230°. Sublimiert unzersetzt[1]).

Hydrazid $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}CO\cdot NH\\|\\CO\cdot NH\end{matrix}$. Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 227—229°[2]).

Dihydrazid $(CH_3O)_2C_6H_2(CO\cdot NHNH_2)_2$. Zersetzliche Krystalle vom Schmelzp. 215°. Wenig löslich in H_2O[2]).

Nitrohemipinsäure $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)(COOH)_2 + H_2O$. Aus Opiansäure oder Nitroopiansäure durch konz. HNO_3[3]) oder $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oder durch Nitrierung der Hemipinsäure bei 100°[4]); aus Mekonin durch HNO_3[5]). Prismen oder Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 154—155°; 166° unter Zersetzung. Bildet lösliche Salze.

Aminohemipinsäure $(CH_3O)_2C_6H(NH_2)(COOH)$. Aus der Nitrosäure durch Ferrosulfat und NaOH[6]) oder aus azoopiansaurem Barium[3]). Sehr unbeständig. Bildet beständigere Salze.

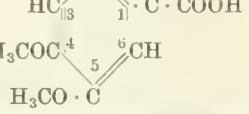
Isohemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 - 2\,H_2O$. Aus Hydrastonsäure $C_{20}H_{18}O_7$ durch $KMnO_4$. Nadeln vom Schmelzp. 146—148°.

m-Hemipinsäure, 4, 5-Dimethoxy-1, 2-Benzoldicarbonsäure.

Mol.-Gewicht 226,10.

Zusammensetzung: 53,07% C, 4,47% H, 42,46% O.

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2\,H_2O = (CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2 + 2\,H_2O.$$



Bildung: Durch Oxydation der Opiumbase Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ mittels $KMnO_4$[7]); durch Oxydation von Laudanin $C_{20}H_{25}O_4N$ mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung[8]); bei der Oxydation von Corydinsäure $C_{18}H_{17}O_8N$ mit $KMnO_4$[9]); bei der Oxydation von Corydalin $C_{22}H_{27}O_4N$[10]), des Trimethylbrasilins $C_{16}H_{10}O(OH)(OCH_3)_3$[11]), des Dimethoxyhydrindon $C_9H_6O(OCH_3)_2$ durch HNO_3[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus konz. wässeriger Lösung, H_2Ofrei, Prismen aus verdünnter wässeriger Lösung + 2 H_2O. Schmelzp. 189—190°; 195°; 179—182°. Molekulare Verbrennungswärme 1024,6 Cal. (bei konstantem Druck). Leitfähigkeit k = 0,145. In H_2O schwerer löslich als Hemipinsäure. Geht beim Erhitzen in das Anhydrid über; durch die Kalischmelze entsteht Protocatechusäure und CO_2[13]). Konz. HNO_3 erzeugt Dinitroveratrol $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. HJ (und Phosphor) Dioxyphtalsäure. HCl im Rohr Brenzcatechin. Eisenchloridlösung erzeugt in verdünnter wässeriger Lösung der Säure einen zinnoberorangefarbenen Niederschlag. $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)(CO_2Ag)$[14]). $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2Ag)_2$. — $C_{10}H_{10}O_6 + (CH_3O)_2C_6H_2(COOH)(CO_2NH_4) + 3\,H_2O$. Schmelzp. 175—180°.

[1]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2278, 2924 [1886].
[2]) Wegscheider u. v. Rušnov, Monatshefte f. Chemie **24**, 375 [1903].
[3]) Prinz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 359 [1881]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2285 [1886].
[4]) Wegscheider u. v. Rušnov, Monatshefte f. Chemie **29**, 541 [1908].
[5]) Salomon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 888 [1887].
[6]) Grüne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2305 [1886].
[7]) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **6**, 380 [1885].
[8]) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **13**, 695 [1892].
[9]) Dobbie u. Marsden, Journ. Chem. Soc. London **71**, 664 [1897].
[10]) Dobbie u. Lauder, Journ. Chem. Soc. London **75**, 677 [1899].
[11]) Gilbody, Perkin u. Yates, Journ. Chem. Soc. London **79**, 1396 [1901]. — Perkin jun., Journ. Chem. Soc. London **81**, 1008 [1902].
[12]) Perkin jun. u. Robinson, Journ. Chem. Soc. London **91**, 1073 [1907].
[13]) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **9**, 779 [1888].
[14]) Rossin, Monatshefte f. Chemie **12**, 488 [1891].

Äthylester $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)(CO_2C_2H_5)$. Durch Kochen der Säure in abs. Alkohol[1]. Schmelzp. 127°.

Diäthylester $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2C_2H_5)_2$. Sirup, in Alkohol und Äther löslich[1]).

Anhydrid $(CH_3O)_2C_6H_2(CO)_2 : O$. Bildet sich beim Sublimieren der Säure[2]). Nadeln oder Blättchen. Schmelzp. 175°.

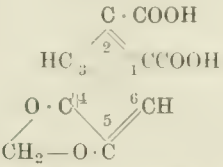
Imid $C_{10}H_9NO_4$. Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. über 320°. Sublimiert unzersetzt[3]).

Hydrastsäure, Methylen-4, 5-dioxy-1, 2-benzoldicarbonsäure.

Mol.-Gewicht 210,06.

Zusammensetzung: 51,41% C, 2,89% H, 45,41% O.

$$C_9H_6O_6 = CH_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_2(COOH)_2.$$



Bildung: Aus dem Alkaloid Berberin $C_{20}H_{19}NO_5$ durch $KMnO_4$[4]); aus Hydrastlacton $C_{10}H_8O_5$ durch $KMnO_4$; aus dem Methylimid durch Kochen mit KOH[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Säulen vom Schmelzp. 185—187°; 174° bei langsamem Erhitzen. Löslich in Alkohol, schwer in H_2O (0,6 : 100), Chloroform oder Ligroin. Durch rauchende HNO_3 entsteht Dinitrobrenzcatechinmethylenäther, durch PCl_5 bei 180° das Chlorid $CCl_2 : O_2 : C_6H_2(COCl)_2$, durch JH bei 160° Normetahemipinsäure $(OH)_2C_6H_2(COOH)_2$.

Salze: $CH_2O_2C_6H_2(COOH)(CO_2NH_4)$, Nadeln vom Schmelzp. 245—250°. — $CH_2O_2C_6H_2(CO_2)_2Ba + H_2O$, Blättchen. — $[CH_2O_2C_6H_2(CO_2)_2]_2Cu + 6\,H_2O$, hellbraune Nadeln. — $CH_2O_2C_6H_2(CO_2)_2Cu$, dunkelgrüne Tafeln und Prismen. — $CH_2O_2C_6H_2(CO_2H)(COOAg)$, Nadeln. $CH_2O_2C_6H_2(CO_2Ag)_2$. — Methylaminsalz $CH_2O_2C_6H_2(COOH)_2 \cdot NH_2CH_3$. Schmelzp. 225 bis 226°.

Methylester $CH_2O_2C_6H_2(CO_2H)(CO_2CH_3)$. Aus dem Anhydrid und CH_3OH; aus dem Silbersalz $C_9H_5AgO_6$ und Jodmethyl[5]). Schmelzp. 136°. $CH_2O_2C_6H_2(CO_2Ag)(CO_2CH_3)$, Schmelzp. 216—218°.

Dimethylester $CH_2O_2C_6H_2(CO_2CH_3)_2$. Blättchen vom Schmelzp. 88—89°.

Anhydrid $CH_2O_2C_6H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Durch Erhitzen der Säure auf 180°[5]). Nadeln aus abs. Alkohol. Schmelzp. 175°.

Imid $CH_2O_2C_6H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$. Aus dem Ammoniumsalz[5]). Tafeln aus Eisessig. Schmelzp. 275—277°.

Methylimid $CH_2O_2C_6H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N(CH_3)$. Aus Hydrastininsäure $CH_2:O_2:C_6H_2\begin{matrix}CONH\cdot CH_3\\CO\cdot COOH\end{matrix}$ durch HNO_3[6]). Nadeln aus Eisessig vom Schmelzp. 227—228°. Lösl. in abs. Alkohol, schwer in H_2O, unlöslich in Benzol oder Ligroin.

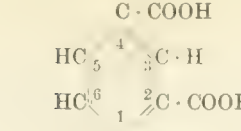
ν-Trimellithsäure, 1, 2, 4-Benzoltricarbonsäure.

Mol.-Gewicht 210,06.

Zusammensetzung: 51,41% C, 2,89% H, 45,70% O.

$$C_9H_6O_6 = C_6H_3(COOH)_3.$$

[1]) Rossin, Monatshefte f. Chemie **12**, 488 [1891].
[2]) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **6**, 380 [1885].
[3]) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **8**, 512 [1887].
[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **57**, 1095 [1890].
[5]) Freund, Annalen d. Chemie **271**, 375 [1892].
[6]) Freund, Annalen d. Chemie **271**, 373 [1892].



Bildung: Aus Kolophonium durch verdünnte HNO_3 [1]; aus Harzölen durch Oxydation mittels Braunstein und H_2SO_4 [2]. Entsteht ferner durch Oxydation von Xylidinsäure $CH_3C_6H_2(CH_3)(COOH)_2$ mittels alkalischer Permanganatlösung [3]; aus Hydropyromellitsäure $C_6H_6(COOH)_4$ durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure [4]; aus Alizarincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ durch verdünnte HNO_3 [5]; aus Isobutyltoluylsäure $C_4H_9C_6H_3(CH_3)COOH$ durch Salpetersäure (1,12) bei 240° [6]; aus Cyanterephtalsäure $NC \cdot C_6H_3(COOH)_2$ beim Kochen mit KOH [7]; aus 4-sulfophtalsaurem Kali und Natriumformiat [8]; beim Erwärmen von β-naphtoesaurem Natrium $C_{10}H_7CO_2Na$ mit konz. Permanganatlösung [9]) oder durch Oxydation von 2,6-Dimethyl-1,4-Naphtochinon mit Permanganat [10]); aus Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung [11]).

Darstellung: Aus Kolophonium durch Kochen mit Salpetersäure, Destillation, Eingießen des Rückstandes in viel Wasser und Eindampfen nach Filtration. Die sich nach einiger Zeit abscheidenden Krystalle werden getrocknet und aus heißem H_2O umkrystallisiert, wobei die Trimellitsäure gelöst bleibt, während Isophtalsäure sich ausscheidet [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Warzige Krusten vom Schmelzp. 224—225°; 213—217° [12]); 216—218° [13]). Löslich in Wasser oder Äther. Durch Destillation entsteht Phtalsäure (bzw. Anhydrid) $C_6H_4(COOH)_2$; durch die Natronschmelze Benzol, Diphenyl und CO_2 [14]).

$(C_6H_3CO_2)_2Ba_3$, Warzen + 3 H_2O, bei 160° H_2O frei; in H_2O schwer löslich.

$C_6H_3(CO_2Ag)_3$, löslich in viel H_2O.

Methylester, Sirup [15]).

Anhydrid $C_6H_3(COOH)(CO)_2 : O$. Entsteht durch trockne Destillation der Säure bei 200—220° unter 12 mm Druck (Schultze; vgl. Baeyer). Nadeln vom Schmelzp. 162,5—163°. Löslich in heißem H_2O.

4-Amid $C_6H_3(COOH)_2CONH_2$. Krystalle aus Benzol vom Schmelzp. 166° [13]).

6-Bromtrimellitsäure $C_6H_2Br(CO_2H)_3$ [16]). Mikroskopische Spieße aus HNO_3 vom Schmelzp. 237°. Nach dem Erstarren Schmelzp. gegen 200°. Löslich in Alkohol, Äther oder heißem H_2O, fast unlöslich in Benzol oder Chloroform.

5-Sulfotrimellitsäure $C_6H_2(HSO_3)(COOH)_3$. Aus 4-sulfamid-*o*-xylidinsaurem Kalium durch $KMnO_4$ [17]).

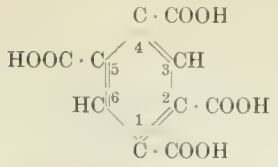
Pyromellitsäure, 1, 2, 4, 5-Benzoltetracarbonsäure.

Mol.-Gewicht 254,06.

Zusammensetzung: 47,23% C, 2,39% H, 50,38% O.

$$C_{10}H_6O_8 + 2\,H_2O = C_6H_2(COOH)_4 + 2\,H_2O.$$

[1]) Schreder, Annalen d. Chemie **172**, 94 [1874].
[2]) Schultze, Diss. Straßburg 1905.
[3]) Krinos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1494 [1877].
[4]) Baeyer, Annalen d. Chemie, Suppl. **7**, 40 [1870].
[5]) Hammerschlag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 88 [1878].
[6]) Effront, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2338 [1884].
[7]) Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1635 [1886].
[8]) Ree, Annalen d. Chemie **233**, 230 [1886].
[9]) Ekstrand, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 427 [1891].
[10]) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2445 [1899].
[11]) Schultze, Annalen d. Chemie **359**, 129 [1908].
[12]) Boes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1762 [1902].
[13]) Bogert u. Renshaw, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1135 [1908].
[14]) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1257 [1879].
[15]) Baeyer, Annalen d. Chemie **166**, 340 [1873].
[16]) Zincke u. Francke, Annalen d. Chemie **293**, 144 [1896].
[17]) Jacobsen u. H. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 192 [1883].



Bildung: Aus konz. reiner Rohrzuckerlösung bei 35—40° neben Mellitsäure in den Röhren von Zuckerfabriken[1]); aus Holzkohle durch konz. H_2SO_4 [2]); als schließliches Oxydationsprodukt des 1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzols durch $KMnO_4$ [3]); bei der trocknen Destillation der Mellitsäure[4]); aus α-β-Dibromglutarsäureester durch alkoholisches Kali[5]).

Darstellung: Durch langsames Destillieren eines Gemenges von pyromellitsaurem Natrium mit konz. H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln aus H_2O vom Schmelzp. 265°, dabei in das Anhydrid übergehend[6]). Leicht löslich in Alkohol, in H_2O bei 16° 14,2 : 100 Teile. Molekulare Verbrennungswärme 777,4 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[7]). Natriumamalgam erzeugt Hydro- und Isohydropyromellitsäure. Verbindungen mit α-Naphthol[8]). Kondensationsprodukte mit Resorcin[9]); Phtaleine[10]).

Salze:[4]) $C_6H_2(CO_2)_4Ca_2 + 6\,H_2O$. — $C_6H_2(CO_2)_4Pb_2 + H_2O$. — $C_6H_2(CO_2Ag)_4$. Scandiumsalz, weißes Pulver.

Derivate: Tetramethylester $C_6H_2(CO_2CH_3)_4$ [11]). Blättchen vom Schmelzp. 138°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol.

Tetraäthylester $C_6H_2(CO_2C_2H_5)_4$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl[11]). Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 53°. Sublimierbar.

Chlorid $C_6H_2(CO_2Cl)_4$. Aus der Säure durch PCl_5 [6]). In Äther lösliche Krystalle.

Anhydrid $C_6H_2(CO)_4O_2$. Durch Sublimation der Säure erhalten[6]). Nadeln, Schmelzp. 286°. Löslich in H_2O.

Substitutionsprodukte: Dinitropyromellitsäure $C_6(NO_2)_2(COOH)_4$ [12]) Nadeln aus H_2O vom Zersetzungsp. 208—225°.

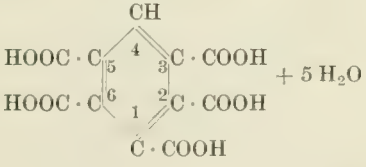
Diaminopyromellitsäure $C_6(NH_2)_2(COOH)_4$. Existiert als Ester[12])[13]).

Rhizocholsäure, Benzolpentacarbonsäure.

Mol.-Gewicht 298,06.

Zusammensetzung: 44,29% C, 2,03% H, 53,68% O.

$C_{11}H_6O_{10}$.



---

[1]) v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3408 [1894].

[2]) Verneuil, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1342 [1901].

[3]) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2517 [1884].

[4]) Erdmann, Annalen d. Chemie **80**, 281 [1851]. — Crookes, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **61**, 349 [1908].

[5]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 135 [1911].

[6]) Baeyer, Annalen d. Chemie, Suppl. **7**, 37 [1870].

[7]) Bethmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **5**, 398 [1890].

[8]) Grabowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 726 [1871]; **6**, 1065 [1873].

[9]) Silberrad, Proc. Chem. Soc. London **22**, 251 [1906]; Journ. Chem. Soc. London **89**, 1787 [1906].

[10]) Silberrad, Proc. Chem. Soc. London **24**, 209 [1908].

[11]) Baeyer, Annalen d. Chemie **166**, 339 [1873].

[12]) Nef, Annalen d. Chemie **237**, 20 [1887].

[13]) Nef, Annalen d. Chemie **258**, 317 [1890].

Bildung: Aus Holzkohle durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure[1]); entsteht ferner durch Oxydation von Pentamethylbenzol $C_6H(CH_3)_5$ durch Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte[2]).

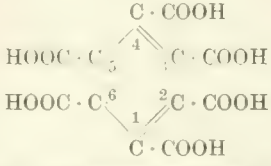
Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Krystalle, leicht löslich in H_2O; verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Die rohe, gelbgefärbte Säure phosphoresciert, die reine, farblose nicht. Beim Erhitzen zerfällt sie unter CO_2-Abspaltung in sublimierende Pyromellitsäure $C_6H_2(COOH)_4$ resp. deren Anhydrid. Sie entsteht durch Oxydation der Kohle wahrscheinlich als sekundäres Reaktionsprodukt[3]). Sie bildet ein alkoholunlösliches, öliges Kaliumsalz. — $(C_{11}HO_{10})_2Ca_5$, Nadeln. — $C_{11}HO_{10}Ag_5$, amorph.

Mellitsäure, Benzolhexacarbonsäure, Phenhexamethylsäure.

Mol.-Gewicht 342,06.

Zusammensetzung: 42,10% C, 1,77% H, 56,13% O.

$$C_{12}H_6O_{12} = C_6(COOH)_6.$$



Vorkommen: Als Honigstein, an Tonerde gebunden $C_6(COO)_6Al_2 + 18\,H_2O$, in Braunkohlenlagern[4]). In Rohrleitungen von Zuckerfabriken[5]).

Bildung: Bei der Oxydation von Holzkohle[6]) oder von Hexamethylbenzol („Melliten") $C_6(CH_3)_6$ mit $KMnO_4$[7]); beim Erwärmen von Holzkohle mit konz. H_2SO_4[8]); aus Dodekahydrotriphenylen[9]); bildet sich ferner neben Hydromellitsäure $C_6H_6(COOH)_6$ oder Pyromellitsäure $C_6H_2(COOH)_4$ bei der Elektrolyse von Mineralsäuren und besonders von Alkalien unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle[10]) neben Mellogen $C_{11}H_2O_4 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$[11]); in kleiner Menge entsteht die Säure bei Einwirkung einer alkalischen Lösung von NaCl auf Braunkohle, Steinkohle, Tierkohle oder Lampenruß[12]).

Darstellung: Gepulverter Honigstein wird in der Wärme mit Ammoncarbonat behandelt, darauf das Ammoniumsalz und das Bleisalz dargestellt, welches mit H_2S zerlegt wird[13]). Starke Färbung der Ammoniumsalzlösung kann durch Verdunsten zur Trockne und Erhitzen auf 120—130° während einiger Stunden entfernt werden[14]). Aus dem Ammoniumsalz kann auch das Bariumsalz dargestellt und dieses durch H_2SO_4 zerlegt werden, oder man stellt das Silbersalz dar und zerlegt durch HCl[15]), — Darstellung aus Holzkohle durch Kochen mit konz. Salpetersäure[16]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende, feine Nadeln vom Schmelzp. 286—288° (Röhrchen geschlossen)[17]). Lösungswärme in H_2O bei 20° 3,58 Cal., 3,67 Cal.

[1]) Verneuil, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 123 [1894]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1340 [1901].

[2]) Friedel u. Crafts, Annales de chim. et de Phys. [6] **1**, 473 [1884].

[3]) Schrötter u. Weitzenböck, Monatshefte f. Chemie **29**, 749 [1908].

[4]) Klaproth, Allgem. Journ. d. Chemie v. Scherer **3**, 461 [1799]; Beiträge zur chem. Kenntnis der Mineralkörper **3**, 114 [1799].

[5]) v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3408 [1894].

[6]) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 802 [1871]. — Dickson u. Easterfield, Proc. Chem. Soc. London **197**, 163 [1898].

[7]) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 470 [1884].

[8]) Verneuil, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 121 [1894].

[9]) Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 153 [1907].

[10]) Bartoli u. Papasogli, Gazzetta chimica ital. **12**, 113 [1882].

[11]) Bartoli u. Papasogli, Gazzetta chimica ital. **13**, 37 [1883]; **15**, 464 [1885]; **11**, 468 [1881].

[12]) Bartoli u. Papasogli, Gazzetta chimica ital. **15**, 446 [1885].

[13]) Wöhler, Annalen d. Chemie **37**, 264 [1841].

[14]) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 560 [1877].

[15]) Schwarz, Annalen d. Chemie **66**, 47 [1848].

[16]) Holliday, Sons u. Silberrad, D. R. P. 214 252 [1908].

[17]) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1631 [1895].

Neutralisationswärme (durch NaOH) 84,63 Cal., 82,68 Cal. Molekulare Verbrennungswärme 788,2 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen[1]). Dissoziation[2]). Leicht löslich in H_2O oder Alkohol. Die Säure ist sehr beständig; sie löst sich in heißer konz. H_2SO_4; von Oxydationsmitteln (Cl, Br, konz. HNO_3) oder von Reduktionsmitteln (HJ) wird sie nicht angegriffen, nur Natriumamalgam reduziert zu Hydromellitsäure $C_6H_6(COOH)_6$[3]). Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Pyromellitsäure $C_6H_2(COOH)_4$ und CO_2 und bei sehr starkem Erhitzen in Trimesinsäure $C_6H_3(COOH)_3$, Glycerin und CO_2; beim Glühen mit Natronkalk entstehen aus ihr Benzol und CO_2[4]). Bei der Elektrolyse wässeriger Mellitsäurelösung werden Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure erhalten[5]). Kondensiert sich mit Resorcin zu Verbindungen, die dem Fluorescein analog sind[6]); kondensiert sich mit m-Aminophenol[7]); über Phthaleine und Rhodamine der Mellitsäure[8]). Mit Alkohol und HCl ist die Säure nicht esterifizierbar[9]), mit H_2SO_4 entstehen saure und neutrale Ester[10]). Helianthin gegenüber verhält sie sich wie eine dreibasische Säure, anderen Indicatoren gegenüber wie eine sechsbasische[11]).

Salze:[12]) $C_6(COOH)_4(COONH_4)_2 + 4\,H_2O$, Rhomben. — $C_6(COONH_4)_6 + 9\,H_2O$, Rhomben; durch Erhitzen entstehen Paramid und Euchronsäure. — $C_6(COONa)_6 + 17\,H_2O$. — $C_6(COOK)_6 + 9\,H_2O$. — $C_6(COOH)_2(COOK)_4 + 8\,H_2O$. — $C_6(COOH)_3(COOK)_3 + 6\,H_2O$, Säulen. — $C_6(COOH)_3(COOK)_3 + KNO_3$, Säulen, in H_2O schwer löslich. — $C_6(CO_2)_6Mg_3 + 18\,H_2O$ oder $+ 21\,H_2O$. — $C_6(COONH_4)_2(CO_2)_4Mg_2 + 15\,H_2O$. — $C_6(CO_2)_6Ba_3 + 3\,H_2O$, wenig löslich in H_2O. — $C_6(CO_2)_6Zn_3 + 15\,H_2O$, löslich in H_2O, durch Alkohol fällbar ($+9\,H_2O$). — $C_6(CO_2)_6Hg_3 + 6\,H_2O$. — $C_6(COOHg)_6 + 6\,H_2O$. — $C_6(CO_2)_6Al_2 + 18\,H_2O$, findet sich in der Natur als „Honigstein". — $C_6(CO_2)_6Pb_3 + 3\,H_2O$. — $C_6(CO_2)_6Bi_2$, Nadeln. — $C_6(CO_2)_6Mn_3 + 18\,H_2O$, löslich in H_2O. — $C_6(CO_2)_6Fe_3 + 3\,FeO + 9\,H_2O$. — $C_6(CO_2)_6Co_3 + 18\,H_2O$. — $C_6(CO_2)_6Ni_3 + 24\,H_2O$. — $C_6(CO_2)_6Cu_2 + 11\,H_2O$, entsteht durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Kälte, in der Hitze entsteht: $C_6(CO_2)_6Cu_3 + 12\,H_2O$. — $C_6(COONH_4)_2(CO_2)_4Cu_2 + 12\,H_2O$, aus dem Ammoniumsalz durch Kupfersulfat. — $C_6(COOAg)_6$ geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 100° über in das Silberoxydulsalz. — $C_6(CO_2)_6Pd_3 \cdot 12\,NH_3 + 6\,H_2O$, farblose Prismen. — Anilinsalz bildet Blättchen.

Derivate: Hexamethylester $C_6(COOCH_3)_6$, aus dem Silbersalz und Methyljodid[13]) oder aus der Säure und Diazomethan $CH_2{<}\overset{\|}{\underset{N}{N}}$ in ätherischer Lösung[14]). Blättchen vom Schmelzp. 187°.

Hexaäthylester $C_6(COOC_2H_5)_6$. Rautenförmige Krystalle vom Schmelzp. 72—73°[15]). Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 175° mellitsaures Ammonium.

Mellitsäurechlorid $C_6(COCl)_6$. Aus Mellitsäure und überschüssigem PCl_5[16]). Prismen aus Äther oder Benzol. Schmelzp. 190°[17]). Sublimiert bei 240°.

Paramid $C_6[(CO)_2NH]_3$. Aus mellitsaurem Ammonium bei 160°[18]) oder beim Erhitzen von Mellitsäure mit (3 Mol.) Acetonitril[19]). Pulver, unlöslich in H_2O, Alkohol oder Königswasser; in konz. H_2SO_4 unzersetzt löslich.

---

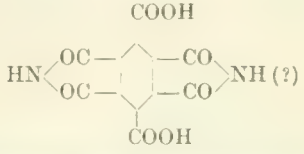
[1]) Bethmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **5**, 398 [1890].
[2]) Quartaroli, Gazzetta chimica ital. **35**, I, 470 [1905].
[3]) Baeyer, Annalen d. Chemie, Suppl. **7**, 15 [1870]; **166**, 325 [1873].
[4]) Baeyer u. Scheibler, Annalen d. Chemie **141**, 271 [1867].
[5]) Bunge, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **12**, 421 [1880].
[6]) Silberrad, Proc. Chem. Soc. London **22**, 251 [1906].
[7]) Silberrad u. Roy, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 189 [1910].
[8]) Silberrad, Proc. Chem. Soc. London **24**, 209 [1908].
[9]) van Loon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1271 [1895].
[10]) H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **25**, 1201 [1904].
[11]) Astruc, Compt. rend. de la Soc. chim. **130**, 1564 [1900].
[12]) Erdmann u. Marchand, Annalen d. Chemie **68**, 327 [1848]. — Karmrodt, Annalen d. Chemie **81**, 164 [1852]. — Schwarz, Annalen d. Chemie **66**, 47 [1848]. — Wöhler, Annalen d. Chemie **30**, 1 [1839]. — Taylor, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 361 [1898]. — Thibault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, [1904].
[13]) Kraut, Jahresber. d. Chemie **1862**, 281.
[14]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 502 [1898].
[15]) Kraut u. Busse, Annalen d. Chemie **177**, 273 [1875].
[16]) Baeyer, Annalen d. Chemie, Suppl. **7**, 13 [1870].
[17]) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 561 [1877].
[18]) Wöhler, Annalen d. Chemie **37**, 268 [1841].
[19]) Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 663 [1898].

Triphenylparamid $C_6[(CO)_2NC_6H_5]_3$. Aus Mellitsäure und Anilin[1]). Amorph und indifferent; löslich in H_2SO_4.

Paramidsäure $C_6\begin{matrix}COOH\\(C_2O_2NH)_2\\CONH_2\end{matrix}$. Aus Paramid durch HCl in Ammoniaklösung[2]); krystallinisches Pluver; in Ammoniak löslich, wenig in H_2O.

o-Euchronsäure $(COOH)_2C_6\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH\}_2 - 2\,H_2O$. Aus mellitsaurem Ammonium[2]) [3]); beim Erhitzen von Mellitsäure mit Acetonitril. Prismen, Schmelzp. über 280° unter Zersetzung; schwer löslich in H_2O. Wässerige Euchronsäurelösung bildet mit Zink blaues Euchron (charakteristische Färbung), das in Alkali mit Purpurfarbe löslich ist[4]).

p-Euchronsäure



Aus dem Dinatriumsalz der Mellitsäure durch fünfstündiges Erhitzen mit (2 Mol.) Acetonitril auf 225—240°. Platten oder Nadeln aus H_2O. Bei 300° beständig.

[1]) Hötte, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 238 [1885].
[2]) Schwarz, Annalen d. Chemie **66**, 53 [1848].
[3]) Wöhler, Annalen d. Chemie **37**, 268 [1841].
[4]) Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 663 [1898].

K. Pyroncarbonsäuren.

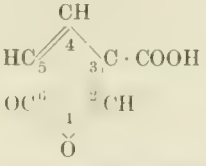
Von

Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Cumalinsäure, $\alpha(1,6)$-Pyron-3-carbonsäure.

Mol.-Gewicht 140,04.
Zusammensetzung: 51,04% C, 2,89% H, 45,70% O.

$C_6H_4O_4 = O \cdot CH : C(COOH)CH : CHCO.$



Bildung: Aus Äpfelsäure durch konz. Schwefelsäure[1]). $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(OH)COOH = COOH \cdot CH_2 \cdot CHO + HCOOH$; $2\,COOH \cdot CH_2 \cdot CHO = C_6H_4O_4 + 2\,H_2O$.

Darstellung: Trockne Äpfelsäure wird mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Eis und H_2O versetzt, nach 24 stündigem Stehen abgesaugt und das Filtrat mit Äther einige Male ausgeschüttelt. Nach Erwärmen auf 70—80° mit Tierkohle wird wieder mit Äther ausgeschüttelt und aus Methylalkohol umkrystallisiert[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen vom Schmelzp. 205—210° unter CO_2-Abspaltung. Siedep. 218° bei 120 mm. Sublimiert teilweise unzersetzt. Löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol oder Ligroin. Zersetzt sich beim Kochen mit H_2O. In der Wärme reduziert die Säure Fehlingsche Lösung und Silberlösung. Heiße H_2SO_4 spaltet in Crotonaldehyd $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$ und CO_2; Baryt in Ameisensäure und Glutaconsäure $COOHCH_2CH : CH \cdot COOH$. Brom wirkt substituierend. Durch Ammoniak entsteht β-Oxynicotinsäure $OH \cdot C_6H_3N \cdot COOH$; ähnlich verhalten sich primäre Alkoholbasen oder Amidosäuren.

Salze (Pechmann): Sie zersetzen sich beim Kochen mit H_2O unter Carbonatbildung. $Mg(C_6H_3O_4)_2 + 6\,H_2O$, Prismen. — $Ba(C_6H_3O_4)_2 + 2\,H_2O$. — $Zn(C_6H_3O_4)_2 + 6\,H_2O$.

Methylester $C_6H_3O_3 \cdot OCH_3$. Aus der Säure in methylalkoholischer Lösung durch konz. H_2SO_4[2]). Säulen oder Blättchen aus Ligroin. Schmelzp. 73—74°. Siedep. 250—260°; 170—180° bei 60 mm.

Äthylester $C_6H_3O_3 \cdot OC_2H_5$. Schmelzp. 36°. Siedep. 262—265°.

Bromcumalinsäure $C_6H_3BrO_4$. Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf das trockne Magnesiumsalz[3]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 176°. Teilweise unzersetzt destillierbar. Löslich in Alkohol oder Äther. Zerfällt beim Kochen mit H_2O. — Methylester $C_6H_2BrO_3 \cdot OCH_3$, Nadeln aus Holzgeist vom Schmelzp. 134°. Löslich in Alkohol oder Benzol.

---

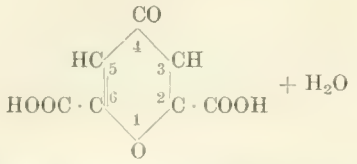
[1]) Pechmann, Annalen d. Chemie **264**, 272 [1891].
[2]) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1319 [1894].
[3]) Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2396 [1884]; Annalen d. Chemie **264**, 276 [1891].

Chelidonsäure, Jervasäure, γ(1, 4)-Pyron-2, 6-dicarbonsäure.

Mol.-Gewicht 184,04.

Zusammensetzung: 45,64% C, 2,20% H, 52,16% O.

$$C_7H_4O_6 + H_2O.$$



Vorkommen: In kleiner Menge neben Äpfelsäure und einer anderen Säure, in allen Teilen von Chelidonium majus[1]), ferner im Schöllkraut und weißen Nießwurz[2]).

Bildung: Aus Acetondioxalsäurediäthylester $CO(CH_2COCO_2C_2H_5)_2$, bei wiederholtem Abdampfen mit rauchender Salzsäure[3]); beim Erhitzen von Pyrontetracarbonsäureester

$$H_5C_2O_2C—C \cdot O \cdot C—CO_2C_2H_5$$
$$H_5C_2O_2C—C \cdot CO \cdot C—CO_2C_2H_5$$

mit schwefelsäurehaltigem H_2O auf 120°[4]).

Darstellung: Der aus dem Kraute ausgepreßte Saft wird durch Erhitzen koaguliert und das mit verdünnter HNO_3 angesäuerte Filtrat mit Bleinitrat gefällt (bei viel freier HNO_3 ist die Fällung unvollständig; Äpfelsäure wird nicht gefällt). Der mit 10 T. H_2O angesäuerte Bleiniederschlag wird durch $Ca(SH)_2$ zerlegt, das angesäuerte Filtrat eingedampft, das Calciumsalz aus salzsäurehaltigem H_2O umkrystallisiert, in heißem, salpetersäurehaltigem H_2O gelöst, mit der berechneten Menge $AgNO_3$ das Silbersalz gefällt und dieses durch HCl zerlegt[5]). Oder man zerlegt das Bleisalz mit H_2S, fällt das Calciumsalz und zerlegt dieses durch HCl[6]). Darstellung aus Acetondioxalester durch konz. HCl[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln, die $-H_2O$ krystallisieren. Schmelzp. 262° unter Zersetzung. Elektrisches Leitungsvermögen[8]). In H_2O löslich (1 : 26 bei 100°), in 75% Alkohol löslich (1 : 709 bei 22°). Erhitzen der Säure über 240° ergibt Pyron $C_5H_4O_2$ und CO_2 neben Komansäure $C_5H_3O_2(COOH)$; beim Kochen mit Kalkmilch entstehen Aceton und Oxalsäure; durch Reduktion mit Zink und Essigsäure entsteht Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$, mit HJ Pimelinsäure $COOH(CH_2)_5COOH$; mit Ammoniak oder Aminen entstehen Ammonchelidonsäuren[9]); Acetondioxalsäure (Xanthochelidonsäure) $CO(CH_2COCOOH)_2$ entsteht durch Alkalieinwirkung[10]); beim Erwärmen mit Brom und Wasser resultieren bromierte Spaltungsprodukte neben Oxalsäure.

Salze (Lerch): $C_5H_2O_2(CO_2NH_4)_2 + 2H_2O$, Nadeln. — $C_5H_2O_2COOHCO_2Na + 2H_2O$, Nadeln. — $C_5H_2O_2COOHCO_2Na \cdot C_5H_2O_2(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. — $C_5H_2O_2(CO_2Na)_2 + 3H_2O$. — $C_5H_2O_2(CO_2K)_2 + H_2O$. — $(C_7HO_6)_2Ca_3 + 6H_2O$, Pulver, schwer löslich in H_2O. — $C_5H_2O_2(CO_2)_2Ca + 3H_2O$, kommt in Chelidonium majus vor; Nadeln, schwer löslich in H_2O. — $(C_5H_2O_2COOHCO_2)Ca + 2C_5H_2O_2(COOH)_2 + 4H_2O$. — $C_5H_2O_2(CO_2)_2Sr + \frac{1}{2}H_2O$. — $(C_5H_2O_2COOHCO_2)Ba + 2C_5H_2O_2(CO_2H) + 5H_2O$. — $(C_7HO_6)_2Ba + 6H_2O$. — $C_5H_2O_2(CO_2)_2Pb\,2PbO$. — $(C_7HO_6)_2Pb_3 + 3H_2O$. — $C_5H_2O_2(CO_2)_2 + H_2O$, Schuppen oder Nadeln, löslich in Bleisalzen. — $C_5HO_2(CO_2)_2Fe$, gelber, in Eisenchlorid löslicher Niederschlag. — $C_5H_2O_2COOHCO_2Ag + H_2O$, Nadeln aus verdünntem HNO_3. —

[1]) Probst, Annalen d. Chemie **29**, 116 [1839]. — Lerch, Annalen d. Chemie **57**, 274 [1846].
[2]) Weppen, Jahresber. d. Chemie **1873**, 856; Archiv d. Pharmazie **202**, 101, 193 [1880]. — Schmidt, Archiv d. Pharmazie **224**, 513 [1886].
[3]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 118 [1891]; D. R. P. 57 648. — Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation 3, 12.
[4]) Peratoner u. Strazzeri, Gazzetta chimica ital. **21**, 305 [1891].
[5]) Lietzenmayer, Monatshefte f. Chemie **5**, 341 [1884].
[6]) Lerch, Monatshefte f. Chemie **5**, 370 [1884].
[7]) Willstätter u. Pummerer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3740 [1904].
[8]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 400 [1889].
[9]) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1061 [1884].
[10]) Haitinger u. Lieben, Monatshefte f. Chemie **5**, 348 [1884].

$C_5H_2O_2(CO_2Ag)_2$, Nadeln, löslich in H_2O. — $C_5HAgO_2(CO_2Ag)_2$, gelber, unbeständiger Niederschlag. — $(C_7HO_6)_2CaAg_4 + H_2O$, gelber, beständiger Niederschlag.

Methylester $C_5H_2O_2COOHCO_2CH_3$ [1]). Schmelzp. 122,5°; in Chloroform leicht, in Äther und Methylalkohol schwerer lösliche Prismen.

Äthylester $C_5H_2O_2COOHCO_2C_2H_5$. Aus der Säure in Alkohol durch HCl [2]) oder H_2SO_4 (Lerch); aus Acetondioxalester durch Kochen mit abs. Alkohol [1]); aus dem Diäthylester durch längeres Kochen mit H_2O. Krystalle vom Schmelzp. 223—224° (182—184° [Lerch]). Löslich in Alkohol, schwer in Äther und H_2O. Zerfällt bei 225° in Komansäureester und CO_2. — $C_5H_2O_2COOC_2H_5CO_2Ag$, löslich in H_2O.

Diäthylester $C_5H_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$ [3]). Aus dem Acetondioxalsäurediäthylester durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung [4]) oder aus dem Monoester. Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 62,7°. Löslich in heißem Alkohol oder Äther, wenig in H_2O. — Halogensubstitutionsprodukte des Esters [5]). Dibromchelidonsäurediäthylester, Schmelzp. 126—127° [6]). — Hydroperbromide [7]).

Amid $C_5H_2O_2(CO_2NH_2)_2$. Nadeln aus H_2O. Durch Alkali verseifbar [8]).

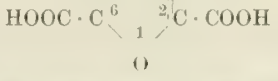
Homohydrochelidonsäureester $CO\begin{matrix}CH_2CH_2CH_2CO_2C_2H_5\\ CH_2CH_2CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Aus Dinatriumacetondicarbonsäureester und (2 Mol.) Jodpropionsäureester [9]).

Mekonsäure, 3-Oxy-γ(1, 4)-pyron-2, 6-dicarbonsäure.

Mol.-Gewicht 200,04.

Zusammensetzung: 41,99% C, 2,02% H, 55,99% O.

$$C_7H_4O_7 + 3\,H_2O = HOC_5HO_2(COOH)_2$$



Vorkommen: Im Opium, dem eingedickten Milchsaft von Papaver dubium L. [10]), ferner in denen von P. somniferum L. und Rhoeas [11]).

Darstellung: Aus Opium: Gepulvertes Opium wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit abs. Alkohol erschöpft, zum Filtrat alkoholische Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion gesetzt und der abfiltrierte, mit Alkohol-Äther gewaschene Niederschlag in H_2O gelöst und mit Bleiacetat gefällt; das gewaschene Bleisalz wird mit H_2S zersetzt und gekocht [12]). — Oder man stellt aus dem wässerigen Opiumauszug das Kalksalz dar, behandelt dieses mit HCl und reinigt die Säure über das Ammoniumsalz [10]).

Nachweis der Mekonsäure in Organen kann durch Eiweißfällung und Zersetzung des Rückstandes mit HCl auf Eisenchloridzusatz geschehen [12]). Außer der Eiweißfällung gibt die Mekonsäure charakteristische Farbenreaktionen: 1. mit Eisenchloridlösung eine blutrote Färbung (Opiumnachweis), die durch Oxalsäure oder Phosphorsäure zerstört wird [13]); 2. nach Erhitzen mit Jodsäure und konz. H_2SO_4 tritt Rosafärbung auf; 3. nach Verdampfen mit

[1]) Willstätter u. Pummerer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3733 [1904].
[2]) Haitinger u. Lieben, Monatshefte f. Chemie **5**, 343 [1884].
[3]) Baly, Collie u. Watson, Journ. Chem. Soc. London **95**, 144 [1909].
[4]) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 118 [1891].
[5]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3659 [1906].
[6]) Feist u. Baum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3562 [1905].
[7]) Feist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3647 [1907].
[8]) Willstätter u. Pummerer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3733 [1904].
[9]) Harries, Zeitschrift f. angew. Chemie **20**, 1265 [1907].
[10]) Gregory, Annalen d. Chemie **24**, 43 [1837]. — How, Annalen d. Chemie **83**, 352 [1852].
[11]) Sertürner, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **13**, 1, 234 [1805]; **14**, 1, 47 [1805]. — Pavesi, Chem. Centralbl. **1906**, I, 690.
[12]) Valenti, Boll. chim. farm. **44**, 373 [1905].
[13]) Dupré, Jahresber. d. Chemie **1875**, 907.

einigen Tropfen HNO_3 zur Trockne und Anfeuchten des Rückstandes mit alkoholischer KOH Violett- und nach Erkalten Rotfärbung. — Titrimetrische Bestimmung der Säure erfolgt durch Titration eines basischen Salzes mit $^1/_{10}$ n-KOH [1]).

Physiologische Eigenschaften: Mekonsäure wird durch den Organismus von Kaninchen, Hunden und Menschen vollständig verbrannt; eine Vermehrung der Ätherschwefelsäuren findet nicht statt [2]). Sie ist unschädlich für den Organismus, ebenso ihre Salze [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen oder rhombische Tafeln. Lösungswärme in H_2O = —9,1 Cal. Neutralisationswärme (durch NaOH) = 37,4 Cal. Molekulare Verbrennungswärme des Hydrates (+ 3 H_2O) bei konstantem Druck 490,8 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen [3]). Bei 100° verliert die Säure das Krystallwasser; beim Erhitzen zerfällt sie zunächst in Komensäure $(HO)C_6H_2O_2COOH$ und CO_2 und dann in Pyromekonsäure $\begin{matrix} CH \cdot O \cdot CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH \cdot CO \cdot CO \end{matrix}$ und CO_2. Schon beim Kochen mit H_2O oder leichter mit verdünnten Mineralsäuren tritt Spaltung in Komensäure und CO_2 ein. In heißem H_2O ist die Säure leicht (1 : 4) löslich, leicht in Alkohol und Benzol, wenig in kaltem H_2O und in Äther, sehr wenig in Ligroin und Glycerin. Sie reduziert Kaliumpermanganatlösung und Kaliumbichromatlösung bei Gegenwart von H_2SO_4; von HNO_3 wird sie zu Oxalsäure oxydiert, beim Erwärmen mit Silbernitrat und HNO_3 entstehen Oxalsäure, Cyansilber und CO_2 [4]). Beim Kochen mit KOH tritt totale Zersetzung ein; durch Barytspaltung entsteht Acetylcarbinol CH_3COCH_2OH, durch Kochen mit Ammoniak Komenaminsäure $(HO)_2C_5H_2NCOOH$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isoaminomekonsäure; ebenso Bromwasser und Jodwasserstoff führen in Komensäure über, Natriumamalgam reduziert zu Hydromekonsäure $C_7H_{10}O_7$ [5]). Verhalten der Mekonsäure gegen Indicatoren [6]).

Salze: [7]) Die Salze werden dargestellt, indem man zu einer gesättigten Lösung der Säure in abs. Alkohol die abs. alkoholische Lösung des betreffenden Metallacetates zufügt und ev. mit Äther nachfällt. Es sind weiße Niederschläge [1]). — $HOC_5HO_2(COONH_4)(COOH) + H_2O$, Nadeln. — $HOC_5HO_2(CO_2NH_4)_2 \cdot x\,H_2O$, wenig löslich in H_2O. — $(OC_5HO_2CO_2)Ca_3 + 6\,H_2O$. — $(OC_5HO_2CO_2)Ba_3 + 6\,H_2O$. — $(OC_5HO_2CO_2)_2Pb_3 + 2\,H_2O$, unlöslich in H_2O. — $(OC_5HO_2CO_2)Fe_2Ca_3 \cdot 5\,H_2O$. $Ag(OC_5HO_2(CO_2Ag)_2$, unlöslich in H_2O; aus dem neutralen Ammoniumsalz und Silbernitrat. $HOC_5HO_2(CO_2Ag)_2$, aus der Säure und $AgNO_3$. — Anilinsalz: $2\,C_6H_5NH_2 \cdot HOC_5HO_2(COOH)_2$. — Mekonsaurer Harnstoff: $3\,CO(NH_2)_2 \cdot HOC_5HO_2(COOH)_2$ [8]).

Derivate der Mekonsäure: **Monoäthylester** $HO \cdot C_5HO_2(CO_2C_2H_5)COOH$. Aus entwässerter Mekonsäure in abs. Alkohol durch Salzsäuregas [9]). Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 179°. Löslich in Äther, in heißem Alkohol und H_2O. Gibt mit Eisenchloridlösung eine rote Färbung; bildet Salze.

Mekonäthyläthersäure $C_2H_5O \cdot C_5HO_2(COOH)_2 \cdot H_2O$. Entsteht durch 48stündiges Kochen von Triäthylmekonat mit H_2O [9]). Prismen vom Schmelzp. 200°. Leicht löslich in H_2O und Alkohol, schwer in Äther. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Monoäthylester der Mekonäthersäure $C_2H_5OC_5HO_2(CO_2C_2H_5)(COOH) \cdot C_7H_4O_7$ [9]); Pulver, löslich in heißem H_2O.

Diäthylester $HO \cdot C_5HO_2(CO_2C_2H_5)_2$ [9]), wird analog dem Monoester dargestellt durch längeres Einleiten von HCl. Nadeln oder Blättchen aus H_2O vom Schmelzp. 111—112°. Löslich in Alkohol. Gibt mit $FeCl_3$-Lösung Rotfärbung; bildet Salze.

Triäthylmekonat $C_2H_5O \cdot C_5HO_2 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$ [9]). Aus dem dreibasischen Silbersalz und Jodäthyl [10]). Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 61°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in H_2O. Keine Färbung mit $FeCl_3$.

[1]) Valenti, Boll. chim. farm. **44**, 373 [1905].
[2]) Tuschnow-Philipoff, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 183 [1904].
[3]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 399 [1889].
[4]) Liebig, Annalen d. Chemie **5**, 286 [1833].
[5]) Korff, Annalen d. Chemie **138**, 195 [1866].
[6]) Astruc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 1564 [1900].
[7]) How, Annalen d. Chemie **83**, 352 [1852]. — Mallinckrodt u. Dunlap, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 946 [1905]. — Stenhouse, Annalen d. Chemie **51**, 231 [1844]. — Rennie, Jahresber. d. Chemie **1881**, 937. — Liebig, Annalen d. Chemie **26**, 114 [1838].
[8]) Hlasiwetz, Jahresber. d. Chemie **1856**, 699.
[9]) How, Annalen d. Chemie **83**, 358 [1852]. — Mennel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 450 [1882].
[10]) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 539 [1900]; Chem.-Ztg. **21**, 40 [1897].

Mekonamidsäure $HO \cdot C_5HO_2 \cdot (CONH_2)(COOH) + H_2O$. Aus Mekonsäureäthylester durch Ammoniaklösung[1]). Wird zu Mekonsäure durch Erwärmen mit Alkali, Ammoniak oder konz. HCl verseift. Bildet amorphe Salze.

Mekondiamidsäure $HO \cdot C_5HO_2(CONH_2)_2$. Aus dem Diäthylester durch Ammoniak[2]). Graues, in H_2O und verdünnten Mineralsäuren schwer lösliches Pulver. Alkalieinwirkung zersetzt.

Isoaminmekonsäure $HO \cdot C_4(C : N \cdot OH)HO(COOH)_2 + H_2O$. Aus alkoholischer Mekonsäurelösung und salzsaurem Hydroxylamin[3]). Nadeln aus H_2O. Zersetzungsp. 190°. Löslich in Ammoniak, schwer in Natronlauge. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Konz. HCl spaltet in der Hitze Hydroxylamin ab. Über Salze[4]).

[1]) How, Annalen d. Chemie **83**, 358 [1852]. — Mennel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 450 [1882].

[2]) How, Jahresber. d. Chemie **1855**, 494.

[3]) Odernheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2081 [1884].

[4]) Peratoner u. Tamburello, Gazzetta chimica ital. **33**, II, 233 [1903].

L. Chinolincarbonsäuren.

Von

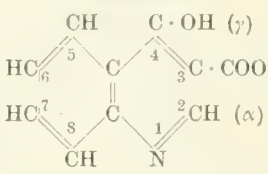
Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Kynurensäure, γ-Oxy-β-chinolincarbonsäure.

Mol.-Gewicht 189,08.

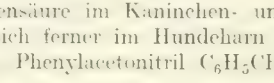
Zusammensetzung: 63,46% C, 3,74% H, 25,39% O, 7,41% N.

$C_{10}H_7O_3N$.



Vorkommen: Im Hundeharn; im Harn des Steppenwolfes (Coyote)[1]).

Bildung: Die Kynurensäure bildet sich im Hundeorganismus nach Fütterung mit Fett oder mit Fett und wenig Fleisch[2]); sie bildet sich als direktes Abbauprodukt von Körpereiweiß — auch im Hungerzustande —, wie von überschüssig aufgenommenem Nahrungseiweiß[3]), bei vermehrter Eiweißzufuhr entstehen größere Mengen[4]). l-Tryptophan (Indolaminopropionsäure)



als Muttersubstanz der Kynurensäure im Kaninchen- und Hundeorganismus, nicht beim Menschen[5]); die Säure findet sich ferner im Hundeharn nach Isatinfütterung[6]) oder nach subcutaner Einverleibung von Phenylacetonitril $C_6H_5CH_2CN$[7]). — Synthetisch wird sie dargestellt aus Formyl-o-aminophenylpropiolsäureester $C_6H_4\begin{matrix}C:C\cdot CO_2C_2H_5\\ NHCHO\end{matrix}$ durch wässerig-alkoholische KOH[8]).

Darstellung: Der frische, filtrierte Harn wird mit HCl angesäuert und nach 24 Stunden vom Niederschlag abfiltriert, man löst diesen einige Male in Ammoniak und fällt mit Essigsäure[9]). Oder der Harn wird mit Phosphorwolframsäure gefällt und der Niederschlag mit Baryt zerlegt[10]).

[1]) Swain, Amer. Journ. of Physiol. **13**, 30 [1905].

[2]) Liebig, Annalen d. Chemie **86**, 125 [1853]; **108**, 354 [1858]. — Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1512 [1879].

[3]) Voit u. Riederer, Zeitschr. f. Biol. **1**, 315 [1865]. — Naunyn u. Rieß, Reichert u. Du Bois' Archiv **1869**, 390. — Gies, Amer. Journ. of Physiol. **5**, 191 [1901].

[4]) Kretschy, Monatshefte f. Chemie **2**, 58 [1881]. — Jaffé, Schmidt, Diss. Königsberg 1889.

[5]) Ellinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1801 [1904]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 325 [1905]. - Baumgarten, Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte **1905**, II², 413.

[6]) Niggeler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3**, 67 [1875].

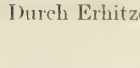
[7]) Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 95 [1883].

[8]) Camps, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 390 [1901].

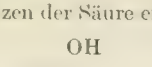
[9]) Schmiedeberg u. Schultzen, Annalen d. Chemie **164**, 155 [1872].

[10]) Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 70 [1881].

Nachweis der Kynurensäure: Durch Erhitzen der Säure entsteht Kynurin (γ-Oxychinolin)



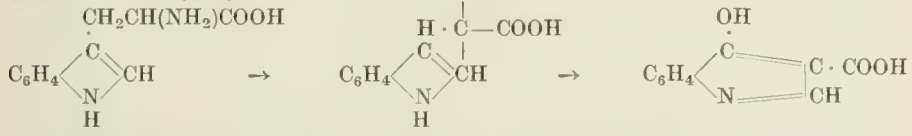
$C_9H_7NO =$



welches durch Eisenchlorid carminrot, durch Millons Reagens gelbgrün gefärbt wird. Erhitzt man die Säure mit $KClO_3$ + HCl, verdunstet zur Trockne und fügt Ammoniak zum Rückstande, so tritt eine smaragdgrüne Färbung auf (siehe unter physikalischen und chemischen Eigenschaften).

Bestimmung: Quantitative Bestimmung nach Schmiedeberg und Schultzen[1]; nach Jaffé[2]: der zur Trockne eingedampfte Harn wird mehrere Male mit Alkohol extrahiert, bis das heiße Filtrat farblos bleibt. Der Gesamtalkohol wird eingedampft, der Rückstand in H_2O gelöst und mit konz. HCl versetzt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag auf tariertem Filter mit H_2O ausgewaschen und getrocknet[3] — Quantitative Bestimmung nach Capaldi[4]): Der Harn wird mit 50% einer 10proz. Bariumchloridlösung, die 5% NH_3 enthält, vermischt, das Filtrat auf $^1/_3$ eingedampft und mit 4proz. HCl versetzt. Der nach 16—24 Stunden abfiltrierte Niederschlag wird mit 1proz. HCl gewaschen und im Becherglase in Ammoniak gelöst. Nachdem erwärmt, bis kein NH_3 mehr entweicht, wird mit 4proz. HCl versetzt und der Niederschlag nach 6 Stunden durch ein tariertes Filter filtriert. Es wird mit 1proz. HCl und zweimal mit H_2O gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Physiologische Eigenschaften: Kynurensäure entsteht im Hunde- und Kaninchenorganismus aus Tryptophan[5]):



Tryptophan — Unbekanntes Zwischenprodukt — Kynurensäure

Ort der Kynurensäurebildung ist nicht die Leber, welche vielleicht ganz ausscheidet (Hund)[3]). Nucleinreiche Nahrung vermag die Kynurensäurebildung aus Körpereiweiß herabzusetzen[6]). Über das Verhältnis der Kynurensäurebildung zur Eiweißzufuhr[7]). Die Ausscheidung findet gleichzeitig mit beschleunigter Zersetzung von Protein statt[8]). Eine Vermehrung der Kynurensäureausscheidung findet durch den Hundeorganismus nach subcutaner Einführung von Nutrose, durch den Kaninchenorganismus nach der von Tryptophan statt[9]); ferner nach Eingabe per os (Hund) von Natriumacrylat[10]). Gelatinefütterung gibt keinen Anstoß zur Kynurensäurebildung (Mendel); Fütterung von Skatolcarbonsäure ruft gleichfalls keine Vermehrung der Säure hervor (Hund)[11]). Eine Abnahme der Säure im Harn findet bei Verfütterung sterilisierter Nahrung oder gewisser antiseptischer Mittel (Salol, Thymol, Naphthalin) beim Hund statt[11]); Herabsetzung der Darmfäulnis durch Kalomel oder Jodoform jedoch hat keinen Einfluß auf die Kynurensäureausscheidung (Hund)[12]). Per os eingeführte Säure wird durch den menschlichen Organismus vollkommen, durch den tierischen erheblicher zer-

[1]) Schmiedeberg u. Schultzen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 94 [1897] (Capaldi).

[2]) Jaffé, Schmidt Diss. Königsberg 1889. — Capaldi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 94 [1897].

[3]) Abderhalden, London u. Pincussohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 139 [1909].

[4]) Capaldi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 92 [1897].

[5]) Ellinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1801 [1904]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 325 [1905]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2515 [1906]. — Glaessner u. Langstein, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 34 [1901].

[6]) Jaffé, Josephson Diss. Königsberg 1898.

[7]) Hauser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 1 [1895].

[8]) Mendel u. Jackson, Amer. Journ. of Physiol. **2**, 1 [1898]. — Mendel u. Schneider, Amer. Journ. of Physiol. **5**, 427 [1901].

[9]) Baumgarten, Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte **1905**, II^2, 413.

[10]) Luzzatto, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 456 [1906].

[11]) Haagen, Centralbl. f. d. med. Wissenschaft **1889**, 214.

[12]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 131 [1886]. — Morax, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 318 [1886].

stört als subcutan eingeführte[1]); wahrscheinlich wird die Säure durch Darmbakterien in Indol $C_6H_4{<}^{CH}_{NH}{>}CH$ übergeführt (Ellinger). Im Katzenharn tritt die Kynurensäure nicht auf[2]). Durch Fäulnis wird sie nicht zerstört (Capaldi).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Über die Konstitution der Kynurensäure[3]). Glänzende Nadeln (+ H_2O). Schmelzp. 266—267° unter Aufschäumen (wird bei 150° wasserfrei). Fast unlöslich in H_2O und Äther, löslich in heißem Alkohol. Die Säure zerfällt bei längerem Schmelzen in Kynurin (γ-Oxychinolin) (C_9H_7NO, Schmelzp. 201°) und CO_2; durch Bromwasser erfolgt Spaltung in Tetrabromkynurin und CO_2. $KMnO_4$ oxydiert zu Kynursäure (Oxalylanthranilsäure $CO_2HC_6H_4NHCOCOOH$, Schmelzp. 188—189° unter Zersetzung), NH_3 und Oxalsäure[4]). $KClO_3$ + HCl-Behandlung führt zu Tetrachloroxykynurin; verdunstet man die erhaltene Lösung zur Trockne und fügt zum Rückstande Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung[5]) (diese Reaktion gelingt allerdings auch mit γ-Oxychinolin[6]). Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht Chinolin und CO_2[7]). Durch Essigsäureanhydrid wird Kynurensäure acetyliert; durch PCl_5 oder $POCl_3$-Einwirkung enthält man Cl-haltige Säuren.

Salze der Kynurensäure (Kretschy): $NH_4C_{10}H_6NO_3$, löslich in H_2O. — $KC_{10}H_6NO_3 + 2H_2O$. — $Ca(C_{10}H_6NO_3)_2 + 2H_2O$, schwer löslich in heißem H_2O, Nadeln. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (oder $3H_2O$), leicht in heißem H_2O lösliche Nadeln. — $Cu(C_{10}H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Grüne Nadeln. — $AgC_{10}H_6NO_3 + H_2O$. — $C_{10}H_7NO_3HCl$[8]). — $C_9H_3Br_3NO$. — $C_9H_4Br_3NO$. Kynurensaures Kreatinin, farblose Nadeln[9]).

[1]) Solomin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 501 [1897].
[2]) Brysch, Diss. Bern 1907, S. 18. — Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 325 [1905]. — Mendel u. Brown, Amer. Journ. of Physiol. **3**, 261 [1900].
[3]) Camps, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2703 [1901]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 390 [1901].
[4]) Kretschy, Monatshefte f. Chemie **4**, 157 [1883]; **5**, 16 [1884].
[5]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 399 [1882].
[6]) Führer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2713 [1905].
[7]) Kretschy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1673 [1879].
[8]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 89 [1880].
[9]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 391 [1886].

M. Aromatische Säuren komplizierterer Konstitution.

Von

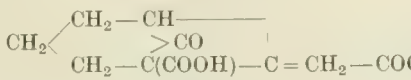
Max Dohrn und Albrecht Thiele-Berlin.

Anemonsäure.

Mol.-Gewicht 210,10.

Zusammensetzung: 57,12% C, 4,81% H, 38,07% O.

$C_{10}H_{10}O_5$.



Vorkommen: In der Anemone pulsatilla, pratensis, im Ranunculus acer[1]).

Darstellung: Aus Anemonin mittels Bleioxyd.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 210°. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Konstitution[2]). Wässerige Lösung mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge rot. $Pb \cdot C_{10}H_8O_5$, Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_5$. Aus Anemonin mit Natriummethylat und Chloroform bei 100°[3]). Schmelzp. 99—100°.

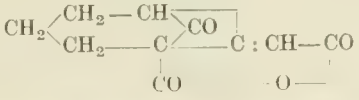
Diäthylester $C_{14}H_{18}O_5$. Schmelzp. 47°. Siedep. 252°.

Anemonin.

Mol.-Gewicht 192,08.

Zusammensetzung: 62,47% C, 4,21% H, 33,32% O.

$C_{10}H_8O_4$.



Vorkommen: In der Anemone pulsatilla besonders reichlich; in der Anemone pratensis, im Ranunculus acer[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen[5]). Konstitution[6]). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, Chloroform, unlöslich

[1]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1284 [1887]. — Beckurts, Archiv d. Pharmazie **230**, 182 [1892].

[2]) H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **20**, 643 [1899].

[3]) H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **17**, 287 [1896].

[4]) Loewig u. Weidmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **32**, 276 [1839]. — Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 278 [1841]. — Beckurts, Zeitschr. f. analyt. Chemie **25**, 286 [1886]; Archiv d. Pharmazie **230**, 185 [1892].

[5]) Frankenheim, Jahresber. d. Chemie **1850**, 509. — Heberdey, Monatshefte f. Chemie **17**, 284 [1896].

[6]) Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **20**, 624 [1899].

in Äther und Ligroin. Löslich in Alkalien in roter Farbe, dabei in Anemonolsäure $C_{10}H_{12}O_6$ übergehend. Reduziert Fehlingsche Lösung, sowie Gold-, Platin- und Silberlösungen. Mit Natriummethylat und Jodmethyl entsteht Anemolsäuredimethylester, mittels Zink in alkoholischer salzsaurer Lösung ein Gemisch von Anemolsäurediäthylester und Anemolsäure[1]). Oxydation mit Permanganat liefert Oxalsäure und Bernsteinsäure. Addiert 4 Atome Brom $C_{10}H_8O_4Br_4$, krystallinisches Pulver. Kochen mit alkoholischem Ammoniak gibt $C_{10}H_{15}O_3N$, mit Kalilauge, Barytwasser, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure Anemoninsäure. Gibt mit Nitroprussidnatrium kirschrote Färbung, die durch Essigsäure violett wird. Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (3 Mol.).

Isanemonsäure.

Mol.-Gewicht 210,10.

Zusammensetzung: 57,11% C, 4,81% H, 38,08% O.

$$C_{10}H_{10}O_5.$$

Vorkommen: In der Anemone pulsatilla, pratensis; Ranunculus acer[2]).

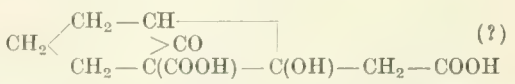
Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. Geruchlos und geschmacklos.

Anemoninsäure.

Mol.-Gewicht 228,12.

Zusammensetzung: 52,61% C, 5,31% H, 42,08% O.

$$C_{10}H_{12}O_6.$$



(?)

Vorkommen: In der Anemone pulsatilla, pratensis; im Ranunculus acer.

Darstellung: Aus Anemonin durch Kochen mit Kalilauge, Barytwasser oder verdünnten Säuren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 116—117°, amorph. Reduziert alkalische Kupfer- und Silberlösung. Leicht löslich in Wasser. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Färbt sich mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge gelbrot. Überschüssige Essigsäure bewirkt Farbenumschlag in Violettrot.

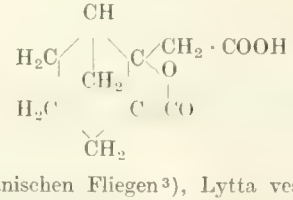
$Na_2 \cdot C_{10}H_{10}O_6 + 2\,H_2O$. — $Ba \cdot C_{10}H_{10}O_6$. — $Pb \cdot C_{10}H_{10}O_6$. — $Ag_2 \cdot C_{10}H_{10}O_6$.

Cantharidin.

Mol.-Gewicht 196,12.

Zusammensetzung: 61,19% C, 6,18% H, 32,63% O.

$$C_{10}H_{12}O_4.$$



Vorkommen: In den spanischen Fliegen[3]), Lytta vesicatoria, bis zu 2%, in einigen anderen Käfern[4]), z. B. dem Maiwurm Meloe proscarabaeus, violaceus, majalis, in zahlreichen Arten von Mylabris, in Lydus trimaculatus. Sonstiges Vorkommen[5]).

[1]) Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **20**, 624 [1899].
[2]) Beckurts, Archiv d. Pharmazie **230**, 188 [1892].
[3]) Thierry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 315 [1835].
[4]) Worner, Jahresber. d. Chemie **1857**, 566. — Ferrer, Jahresber. d. Chemie **1860**, 597. — Bluhm, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 676.
[5]) Fabre, Annales des Sc. nat. [8] **6**, 253 [1898].

Darstellung: Die trocken pulverisierten Käfer werden mit $^1/_3$ Gewichtsteil Magnesia usta zum Brei angerührt und auf dem Wasserbad getrocknet. Der Rückstand wird nach Übersättigen mit Schwefelsäure mittels Äther ausgeschüttelt, dessen Verdunstungsrückstand, das Cantharidin mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisiert wird. Isolierungsversuche[1]).

Bestimmung: 25 g Cantharidien werden mit 125 ccm Benzin und 2 ccm Salzsäure bei 60—65° während 3 Stunden extrahiert und die Lösung verdunstet. Den Rückstand, bestehend aus Cantharidin und Fett, läßt man, mit Petroläther überschichtet, bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sodann den Petroläther durch ein tariertes, bei 60—65° getrocknetes Filter. Genau 1 Stunde wird das Filter mit Rückstand bei 60—65° getrocknet und gewogen. In guten Cantharidien dürfen nicht unter 0,4% Cantharidin enthalten sein[2]). Modifikationen der Bestimmung[3]): Bestimmung mit Hilfe des Polarisationsmikroskops auf Grund des Brechungsindexes für Alkaloide[4]).

Physiologische Eigenschaften: Junge Exemplare des Käfers mit unentwickelten Geschlechtsteilen sind nur wenig giftig, da das giftige Prinzip sich außer im Blut vor allem in den Geschlechtsteilen reichlich findet. Die Eier sind ebenfalls giftig. Die Käfer lassen beim Berühren aus sich öffnenden Lücken der Hautdecke und aus dem Fibia-Femoralgelenk Blut austreten. Cantharidin wirkt lokal reizend auf die Applikationsstelle und entfernt entzündend auf die Harnwege, Genitalorgane, Gehirn und Rückenmark. Auf der Haut zieht es Blasen, die sog. Vesicatorblasen, die durch Pflaster als Ung. canthar. und Collodium cantharidatum hervorgerufen werden. Im Magen entsteht nach 1,0 einer Tinktur ein Wärmegefühl, nach größeren Dosen heftige Gastroenteritis, Schwellung der Submaxillardrüsen, starker Speichelfluß, schwere Glomerulusnephritis und Reizung des Urogenitaltraktus mit Harndrang, schmerzhafte Harnentleerung, Hyperämie und sensible Erregung der Genitalorgane, daher als Abortivmittel und Aphrodisiakum verwendet. Die Nierenschädigung abhängig von der Harnreaktion[5]): bei Kaninchen mit alkalischem Harn eine sehr geringe Albuminurie, bei saurem Harn starke hämorrhagische Nephritis und Tod. Igel sehr resistent gegen Cantharidin, kleine Dosen, subcutan und intravenös, verursachen nach mehreren Tagen chronische Nephritis. Hühner sind ebenfalls resistent, später Nephritis[5]). Wirkt direkt auf die Capillarwand, ohne Beeinflussung des Zentralnervensystems. Entgiftung bei Hühnern auf chemischem Wege ist nicht gelungen. Tödliche Dosis pro Kilo Huhn 0,1 g, pro Kilo Igel 0,13 g[6]). Macht an der Injektionsstelle Nekrose und färbt den Kamm der Hühner dunkelviolett; Thrombosierung der Gefäße. Gewöhnung an Cantharidin findet nicht statt[7]). Die Menge der Leber nimmt nach Cantharidin zu, und zwar das Wasser um 20%, die Trockensubstanz um 5,5%. Dagegen nimmt die Fettmenge um 2,3% ab, während die absolute Fettmenge nur unbedeutend abnimmt. Die Wirkung auf die Niere ist sehr ähnlich[8]). Bei Selbstversuchen[9]) in Pillen à 0,001 g war Cantharidin geschmacklos, erst nach 10 Minuten Brennen im Munde, Speichelfluß, nach $1^1/_2$—2 Stunden auf der Zunge eine tiefe Reaktionsstelle, die sich auf Gaumen und Lippen verbreitete, als Schorf und Brandblasen, mit Fieber und Harndrang. Beim Igel gibt es keine Immunität gegen Cantharidin, sondern nur gesteigerte Toleranz. Das Serum von Igeln schützt Kaninchen nicht gegen Cantharidinvergiftung[10]). Es erzeugt Glykosurie[11]). Es greift tuberkulöses Hautgewebe heftiger an als normales. Die Salze des Cantharidins werden schneller resorbiert. Katzen bekommen nach cantharidinsaurem Natrium subcutan

[1]) Thierry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 315 [1832]. — Galippe, Thèse de l'école de Parm. Paris 1876.

[2]) Léger, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 457 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1444; Schweizer Wochenschr. f. Pharmazie **41**, 274 [1903].

[3]) Panchaud, Schweizer Wochenschr. f. Pharmazie **22**, 128 [1904]. — Self u. Greenish, Pharmac. Journ. [4] **24**, 324 [1907]. — Siegfried, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie **44**, 342 [1906]. — Baudin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 391 [1903]. — Walbum, Pharmaz. Centralhalle **50**, 661 [1909].

[4]) Kley, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 367 [1904].

[5]) Ellinger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 424 [1909].

[6]) Sussnitzki, Inaug.-Diss. Königsberg 1903; Jahresber. d. Tierchemie **33**, 1102 [1903]. — Horwarth, Deutsche med. Wochenschr. **1898**, 342.

[7]) Ellinger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 89 [1900].

[8]) Rosenthal, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **78**, 94 [1903].

[9]) Gigli, Annali di Chim. e di Farm. **15**, 360 [1892].

[10]) Lewin, Deutsche med. Wochenschr. **1898**, 373.

[11]) Richter, Deutsche med. Wochenschr. **1899**, Nr. 51.

Erbrechen, beschleunigte Resorption, Benommenheit, Dyspnoe, Krämpfe bis zum Tod durch Respirationsstillstand. Hühner und Frösche sind gegen das Salz unempfindlich, 15—30 mg, subcutan injiziert, sind wirkungslos[1]). 70% subcutan injiziertes Salz im Harn vom Igel wiedergewonnen[2]).

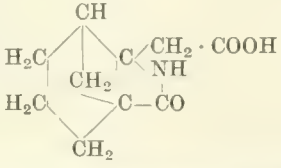
Lösung von cantharidinsaurem Natrium (1 : 10 000) subcutan angewendet, um die Durchlässigkeit der kleinen Blutgefäße zu steigern[3]) und so eine stärkere seröse Durchtränkung herbeizuführen, was u. a. bei Lupus Erfolg hatte, doch wegen Nierenreizung aufgegeben. Anwendung[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Cantharidin ist γ-Lacton mit einer freien Carboxylgruppe. Trimetrische Tafeln[5]). Schmelzp. 218°[6]). Löslich in 30 000 T. kaltem und in 15 000 T. heißem Wasser, dem 1% H_2SO_4 (spez. Gew. 1,84) zugesetzt ist. Löslich in Ameisensäure. Bei 18° lösen sich 0,03 T. in 100 T. Alkohol (92%), 0,11 T. in 100 T. Äther, 1,20 T. in 100 T. Chloroform. Geht beim Kochen mit Alkalien in Cantharidinsäure über. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd o-Xylol. Reagiert mit Hydroxylamin. Jodwasserstoffsäure führt in Cantharsäure über, daneben entsteht ein jodhaltiger Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$, mit Chlorsulfonsäure entsteht quantitativ Cantharsäure. Salze unlöslich in Chloroform.

Derivate: Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_{13}O_2 \cdot CO \cdot COOH$. Aus Cantharidin beim Erhitzen mit Alkali. Sehr unbeständig, zerfällt bei 60—70° in Cantharidin und Wasser. Salze[7]). Das Natronsalz zerfällt erhitzt mit Natronkalk in Cantharen C_8H_{12}, o-Xylol und acetonartige Körper[8]).

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_8H_{12}O(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Durch Erhitzen von Cantharidin mit Methylalkohol und Jodmethyl auf 100° durch 1 Stunde[9]). Aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 100°[10]). Schmelzp. 81—82°[11]), Siedep. 296—298°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Pyridin.

Cantharidinimid $C_{10}H_{13}O_3N$



Aus Cantharidin und wässerigem siedenden Ammoniak[12]). Prismen. Schmelzp. 197°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in abs. Alkohol. Beständig gegen kochendes Alkali und gegen alkalische Permanganatlösung. Durch Kochen mit konz. Kalilauge entsteht $K \cdot C_{10}H_{12}O_3N$. Beim mehrstündigen Kochen mit Phosphoroxychlorid entsteht die Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N$, beständig gegen Permanganat[12]). Mit Jodmethyl, Holzgeist bei 100° sowie aus Cantharidindimethylester und wässerigem Ammoniak wird Cantharidinmethylimid $C_{10}H_{15}O_3N$[12]). Cantharidinkalium mit Jodmethyl gibt Cantharidinäthylimid $C_{12}H_{17}O_3N$[12]). Gibt mit Essigsäureanhydrid bei 200° Cantharidinacetimid $C_{12}H_{15}NO_4$, Schmelzp. 148°, wird durch Wasser verseift.

Cantharidinphenylimid $C_{12}H_{17}O_3N = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot C_6H_5$. Beim Erhitzen von Cantharidin mit Anilin und Benzol auf 210—220°[13]). Schmelzp. 129°.

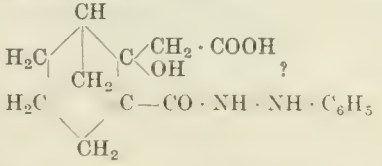
[1]) Radecki, Inaug.-Diss. Dorpat 1866.
[2]) Ellinger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 89 [1900].
[3]) Liebreich, Therapeut. Monatshefte **5**, 169 [1891].
[4]) Virey, Bulletin de Parmac. **5**, 108 [1813]. — Robiquet, Annales de Chim. et de Phys. **16**, 302 [1812]. — Bretonneau, Annales des Sc. nat. **13**, 75 [1828].
[5]) Marignac, Jahresber. f. Chemie **1855**, 755. — Haushofer, Jahresber. f. Chemie **1882**, 366.
[6]) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1504 [1877].
[7]) Masing u. Dragendorff, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 308.
[8]) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 580 [1879].
[9]) Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **18**, 397 [1897].
[10]) Homolka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1083 [1886].
[11]) Redlich, Zeitschr. f. Krystallographie **29**, 277 [1898].
[12]) Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **21**, 966 [1900]. — Anderlini, Gazzetta chimica ital. **21**, I, 457 [1892]. — Negri, Gazzetta chimica ital. **21**, I, 458 [1892].
[13]) Negri, Gazzetta chimica ital. **21**, I, 465 [1892]. — Anderlini, Gazzetta chimica ital. **21**, I, 457 [1892].

Cantharidoximid $C_{10}H_{13}O_4N$. Durch 8—10stündiges Erhitzen auf 160—180° von Cantharidin mit Hydroxylamin und Alkohol [1]. Schmelzp. 166°. Nadeln aus Äther. Wenig löslich in Wasser. Konz. Salzsäure spaltet bei 150° in die Komponenten. $Ag \cdot C_{10}H_{12}O_4N$. Methyläther $C_{11}H_{15}O_4N$. Schmelzp. 134°.

Cantharidoximsäure $C_{10}H_{15}O_5N$ entsteht aus cantharidinsaurem Natrium mit überschüssigem Hydroxylamin und Soda bei 30—40° [1].

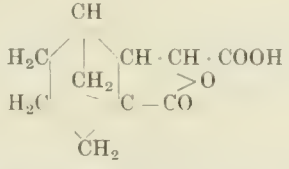
Cantharidinphenylhydrazid $C_{16}H_{18}O_3N$. Durch Erhitzen gleicher Teile der Komponenten auf 200—220° über 1 Stunde lang [2]. Schmelzp. 236—238°. Trimetrische Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in Aceton.

Cantharidinphenylhydrazonhydrat $C_{16}H_{20}O_4N$



Aus Cantharidin mit Phenylhydrazin und Natriumacetat [3]. Schmelzp. 194°. Reagiert mit Brom und Eisessig zu Dibromdiacetylphenylhydrazonhydrat.

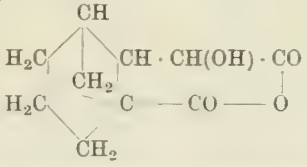
Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$



Bildung: Beim Erhitzen von Cantharidin mit Jodwasserstoffsäure [4].

Darstellung: Cantharidin wird in eiskalter Chlorsulfonsäure gelöst und auf Eis gegossen [5]. Schmelzp. 274—276°. Große rhombische Krystalle [6]. Löslich in 120 T. kalten und in 12 T. heißen Wassers, sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich beim Glühen in Calciumoxyd, Kohlensäure und Cantharen. Durch Erhitzen mit Ätzkalk auf 400° entsteht Cantharen. Gibt mit Ammoniak ein Imid. Reagiert mit Hydroxylamin, wird durch Acetylchlorid bei 135° in Isocantharidin umgewandelt. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Reagiert mit Phosphorpentachlorid [7]. Alkalisches Permanganat zersetzt sie in der Kälte, im Gegensatz zu Cantharidin. Zieht keine Blasen auf der Haut. Methylester: Siedep. 210—220° bei 50 mm.

Isocantharidin $C_{10}H_{12}O_4$



Durch 3stündiges Erhitzen der Cantharsäure mit Acetylchlorid im Rohr auf 135° [8]. Schmelzp. 76°. Monokline Krystalle. $Ba \cdot C_{10}H_{12}O_5 + 5\,H_2O$ [5].

[1]) Homolka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1082 [1886].

[2]) Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **18**, 403 [1897].

[3]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1469 [1892]. — Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **21**, 979 [1900].

[4]) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1505 [1877]; **11**, 2121 [1878]; **19**, 1405 [1886].

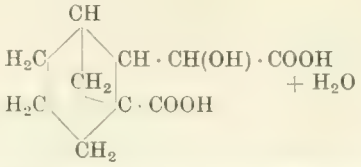
[5]) Homolka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1086 [1886]. — Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **18**, 410 [1897]; **19**, 709 [1898].

[6]) Negri, Gazzetta chimica ital. **21**, II, 53.

[7]) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1405 [1886].

[8]) Anderlini u. Ghino, Gazzetta chimica ital. **21**, II, 58 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1999 [1891].

Isocantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$



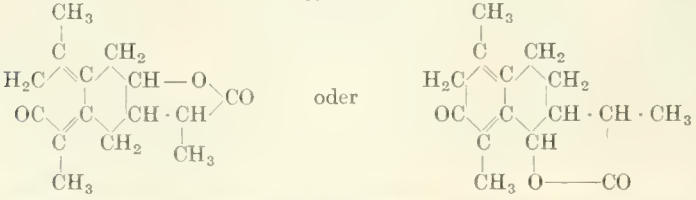
Die Säure entsteht aus dem Bariumsalz, das durch Kochen von Isocantharidin mit 10 proz. Bariumacetatlösung geliefert wird [1]). Schmelzp. 155—160°. Farblose Krystalle, die beim Schmelzen Isocantharidin geben, ebenso durch Erwärmen auf 95—100° und durch Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung. Erwärmen mit Mineralsäuren liefert Cantharsäure.

Santonin.

Mol.-Gewicht 246,18.

Zusammensetzung: 73,12% C, 7,38% H, 19,50% O.

$C_{15}H_{18}O_3$.



Vorkommen: Santonin findet sich im Wurmsamen, den unentfalteten Blütenköpfchen verschiedener Artemisiaarten [2]); wahrscheinlich im Gewebe der Hüllkelchblätter. Der Gehalt nimmt zu von Mai bis Juli, verschwindet im September.

Darstellung: Der vom ätherischen Öl befreite Wurmsamen wird mit dickem Kalkbrei behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser kräftig gerührt und der gebildete santoninsaure Kalk bei 65—70° mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Eindunsten wird das Kalksalz bei 70° mit Salzsäure zerlegt. Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol [3]).

Nachweis: Ein Teil des Santonins erscheint im Harn als an sich gelbrote, mit Alkali rot werdende Substanz. Ein Teil wird als Santogenin, einer molekularen Verbindung von Mono- und Dioxysantonin, ausgeschieden $C_{15}H_{18}O_4 + C_{15}H_{18}O_5 = C_{30}H_{36}O_9$ (Schmelzp. 250°, linksdrehend) [4]). Santoninrot des Harns erzeugt im Spektrum ein bei E beginnendes Absorptionsband. Kohlensaure Alkalien röten den Harn langsamer [5]). Die Rotfärbung geht in Amylalkohol über [6]). Santonin gibt an sich mit Alkalien keine Rotfärbung, wird nur auf Zusatz von Natronlauge zu geschmolzenem Santonin kirschrot gefärbt [7]). Nach 0,1 g im Harn bereits mit Calciumcarbid Farbenreaktion [8]).

Physiologische Eigenschaften: Santonin ist für Menschen ein starkes Gift (Maximaldosis 0,1 g), doch ist die Empfindlichkeit eine sehr verschiedene; auch bei Tieren [9]). Säuglinge sind hundertmal empfindlicher und halberwachsene Tiere noch zwei- bis viermal empfindlicher als ausgewachsene Tiere. Es tritt leicht Gewöhnung ein. Santonin ist ein Krampfgift [10]), das

[1]) Homolka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1086 [1886[. — Hans Meyer, Monatshefte f. Chemie **18**, 410 [1897]; **19**, 709 [1898].

[2]) Kahler u. Alms, Berzelius' Jahresber. **11**, 290 [1832]. — Alms, Berzelius' Jahresber. **12**, 257 [1833]. — Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 804 [1885]. — Thäter, Archiv d. Pharmazie **235**, 401 [1897]; **236**, 626 [1898]. — Welmans, Pharmaz. Ztg. **43**, 908 [1898]. — Katz, Archiv d. Pharmazie **237**, 245 [1899].

[3]) Callaud, Jahresber. d. Chemie **1849**, 487. — Busch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 324 [1887].

[4]) Jaffé, Zeitschr. f. klin. Medizin **17**, Suppl. 7 [1890].

[5]) Immanuel Munk, Virchows Archiv **72**, 136 [1878].

[6]) Hoppe-Seyler, Berl. klin. Wochenschr. **1886**, Nr. 27.

[7]) Lewin, Berl. klin. Wochenschr. **1883**, Nr. 12.

[8]) Crouzel, Annales de Chim. analyt. appl. **7**, 219 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 300.

[9]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **1906**, 1097. — Henneberg, Diss. Greifswald 1889.

[10]) Kobert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 243 [1904/05].

durch Reizung der Hirnrinde seine Wirkung ausübt[1]). Da sie nach Rückenmarksdurchschneidung in den unterhalb der Durchschneidungsstelle gelegenen Körperhälfte fortfällt, wird die Ursprungsstelle der Krämpfe in die Medulla oblongata gelegt[2]). Bei Pferd, Rind und Kalb macht es 12—24stündigen Schlaf. Bei Menschen verursacht es Gelbsehen[3]) sowie Gelbfärbung des Serums und verschiedener Organe; auch Halluzinationen, Schwindel, Flimmern, Geruchs- und Geschmacksempfindung, Pupillenerweiterung, Erbrechen, Dyspnoe, Pulsverlangsamung und Speichelfluß sind beobachtet. Bei Kaninchen tritt vor Beginn der Krämpfe Temperaturerniedrigung ein durch Erweiterung der Hautgefäße[4]). Zur Wirkung des Santonins gehört im Darm erst die Umwandlung des Lactons in die Santoninsäure resp. deren Natriumsalz. Beim Hund ist Hämaturie beobachtet[5]), bei Menschen Eiweiß[6]). Große Hunde vertragen 1 bis 2 g täglich längere Zeit. Santoninsulfosaures Natrium ist ungiftig, gegen Askariden ohne Wirkung[7]). Santonin hat keine gallentreibende Eigenschaft, geht nicht in die Galle über[8]). Wird nicht in der Milch ausgeschieden[9]). Santonin, Desmotroposantonin, Santonsäure und das salzsaure Salz der α-aminodesmotroposantonigen Säure sind bei Seetieren unwirksam[10]). Nach α-aminodesmotropiger Säure erscheint im Hundeharn eine farblose Substanz, die mit $FeCl_3$ einen schwarzen Niederschlag gibt. Die Säure ist bei Fröschen, Meerschweinchen, Katzen und Hunden völlig unwirksam, obwohl es resorbiert wird; sie geht in den Harn über in veränderter Form[10])[11]). Askariden werden nur durch Santonin und Monochlorsantonin angegriffen; vermutlich die spezifische Giftigkeit an die Gruppe $-CH_2-CO-$ gebunden. Santoninamin wirkt wie das stärkste Alkaloidgift[12]). Santonige und isosantonige Säure wirken bei Fröschen und Säugetieren hypnotisch, es tritt Stillstand der Resorption ein, bevor die Reflexerregbarkeit erlischt. Photosantonin wirkt ähnlich, nur langsamer. Isophotosantonin und Isophotosantonsäure wirken rein krampferregend[13]). Hyposantonin und Isohyposantonin sind dem Santonin in der Wirkung ähnlich. Als Wurmmittel wird auch das Natriumsalz der Santoninsäure verwendet[13]). Soll bei Diabetes die Zuckerausscheidung herabmindern und zum Schwinden bringen (Séjournetsche Santoninpillen), neuerdings bestritten[14]). Wird auch zur Behandlung der Schmerzen bei Tabes empfohlen.

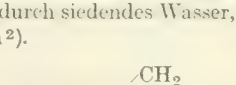
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 169—170°. Farblose Blättchen bzw. trimetrische Tafeln oder Prismen. Krystallisationsgeschwindigkeit[15]). $[\alpha]_D = -171{,}37°$ in Chloroformlösung; $[\alpha]_D = -173{,}8°$ in alkoholischer Lösung[16]). Spez. Gew. 1,1866. Löslich in 5000 T. Wasser bei 17,5°, in 250 T. Wasser bei 100°; löslich in 2,7 T. Alkohol bei 80° und 42 T. Äther von 40°. Santonin ist ein Lacton (inneres Anhydrid der Santoninsäure), wird durch Alkalien in Salze dieser Säure verwandelt. Salzsäure führt über in Desmotroposantonin! 1 T. Santonin in 6 T. H_2SO_4 gibt bei gewöhnlicher Temperatur Lävodesmotroposantonin $[\alpha]_D = -140°$, bei 30—50° Gemisch von Lävodesmotroposantonin und Desmotroposantonin, bei 50—90° Desmotroposantonin $[\alpha]_D = +112°$, bei 100° d-santonige Säure $[\alpha]_D = +74°$. Wie H_2SO_4 wirkt auch Phosphorsäure[17]). Kaliumpermanganat ist ohne Einfluß, verdünnte Salpetersäure spaltet bei längerem Kochen in Oxalsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Blausäure[18]). Reduktion durch Natriumamalgam[19]). Chlor und Brom werden addiert. Beim Eintragen in jodhaltige Jodwasserstoffsäure sofort Bildung eines grünbraunen

[1]) Turtschaninow, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 208 [1894].
[2]) Unverricht, Centralbl. f. inn. Medizin **1895**, Nr. 1.
[3]) Rose, Virchows Archiv **16** [1859]; **18** [1860]; **19** [1860]; **20** [1861]; **28** [1863]; **30** [1864].
[4]) Harnack u. Hochheim, Centralbl. f. klin. Medizin **25**, 1 [1894]. — Damm, Diss. Halle 1899.
[5]) Jaffé, Zeitschr. f. klin. Medizin **17**, Suppl. 1 [1890].
[6]) Kramer, Prager med. Wochenschr. **1893**, Nr. 43.
[7]) Wedekind, Archiv d. Pharmazie **244**, 632 [1906].
[8]) Marfori, Annali di Chim. e di Farm. 4. Serie, **10**, 153 [1889].
[9]) Coronedi, Arch. di Chim. e Farm. **20**, 284 [1896].
[10]) Wedekind, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 245 [1904/05].
[11]) Kobert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 243 [1904/05].
[12]) La Monaco, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**, I, 366 [1896].
[13]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **1906**, 1097. — Henneberg, Diss. Greifswald 1889.
[14]) G. Walterdörfer, Berl. klin. Wochenschr. **1911**, Nr. 10.
[15]) Bogojawlensky, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 595 [1899].
[16]) Nasini, Gazzetta chimica ital. **13**, 135 [1883]. — Andreocci u. Bertolo, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3131 [1898].
[17]) Barginelli u. Silvestri, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 346 [1909].
[18]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1663 [1887].
[19]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 550 [1886].

Salzes unter gleichzeitiger Entfärbung der Jodwasserstoffsäure[1]). Kochen mit Barytwasser gibt Santonsäure, Zinkstaub reduziert zu Santonon, in der Hitze zu Santonol. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht α-Dimethylnaphthalin, neben Propylen und Dimethylnaphthol. Durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor entsteht santonige Säure. Reagiert nicht mit Acetylchlorid, dagegen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Verwandelt sich im Sonnenlicht in Chromosantonin und je nach dem Lösungsmittel in Photosantoninsäure und Isophotosantoninsäure. Santoninstoffe mit unveränderter Ketogruppe geben Oxoniumsalze.

Bestimmung: Erschöpfen des Materials mit 15% Alkohol, Verdampfen, Auflösen in 90% Alkohol, Ausfallen der Harze durch siedendes Wasser, Klären des Filtrats durch Bleiacetat und Ausschütteln mit Chloroform[2]).

Derivate: Nitrat[3])



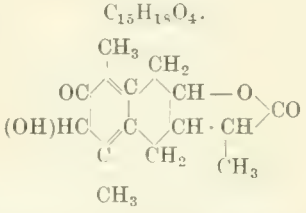
$(C_{15}H_{18}O_3)_2 \cdot SbCl_5 \cdot HCl$[4]). $(C_{15}H_{18}O_3)_2 \cdot SnBr_4 \cdot HBr$. $C_{15}H_{18}O_3 \cdot H_4Fe(CN)_6$. $C_{15}H_{18}O_3 \cdot H_3Fe(CN)_6$[5]).

α-Oxysantonin.

Mol.-Gewicht 262,18.

Zusammensetzung: 68,65% C, 6,93% H, 24,42% O.

$C_{15}H_{18}O_4$.



Vorkommen: Im Harn von Hunden nach Fütterung mit Santonin[6]).

Darstellung: Nach Verdunsten des Harns wird der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand dieser alkoholischen Lösung wird mit H_2SO_4haltigem Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 280° unter Gasentwicklung. Rhombische linksdrehende Tafeln. $[\alpha]_D = -11{,}5°$ in 0,24% alkoholischer Lösung. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform. Beständig gegen Chromsäure und Eisessig. Natriumamalgam gibt Dihydrooxysantonin, Alkali Oxysantoninsäure. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-α-oxysantonin $C_{15}H_{17}O_4 \cdot COCH_3$ (Schmelzp. 164—165°), unlöslich in Wasser. Gibt mit Phenylhydrazin ein Hydrazid $C_{15}H_{18}O_3 \cdot N : NH \cdot C_6H_5$ (Schmelzp. 264—265°). In vitro läßt sich das Oxysantonin nicht darstellen[7]).

β-Oxysantonin.

$C_{15}H_{18}O_4$.

Vorkommen: Im Harn von Kaninchen, denen Santonin gegeben wurde, neben der α-Verbindung. Schmelzp. 128—131°. Löslich in heißem Wasser, linksdrehend. In der Hitze gelb, darauf mit Natronlauge rot.

γ-Oxysantonin, Artemisin.

$C_{15}H_{18}O_4$.

Vorkommen: Im Samen von Artemisia maritima[8]).

---

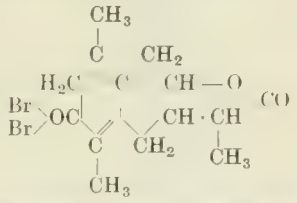
[1]) Wedekind, Archiv d. Pharmazie **244**, 628 [1906].
[2]) Goerlich, Apoth.-Ztg. **25**, 801 [1910].
[3]) Andreocci, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**, II, 309 [1906].
[4]) Wedekind u. Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 414 [1905].
[5]) Wedekind, Archiv d. Pharmazie **244**, 625 [1906].
[6]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 538 [1897].
[7]) La Monaco, Gazzetta chimica ital. **27**, 11 [1897].
[8]) Merck, Chem.-Ztg. **22**, 203 [1898]. — Bertolo, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, II, 111 [1901]. — Freund u. Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3717 [1901]. — Horst, Chem.-Ztg. **26**, 203 [1902].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 200°. Löslich in Alkohol. $[\alpha]_D = -84{,}3°$ in alkoholischer Lösung. Besitzt den gleichen Ring wie Santonin, gibt keine Acetyl- und Benzoylverbindung, daher keine Hydroxylgruppe. Alkalien liefern die Artemisinsäure $C_{14}H_{19}O_3 \cdot COOH$. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Santonin[1]). Gibt ein Oxim (Schmelzp. 233—234°), beim Destillieren über Zinkstaub im Wasserstoffstrom einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ (Schmelzp. 264°). Zink und Essigsäure geben ein Dehydropinakon (Artemison, Oxysantonon), das weder eine Hydroxyl- noch Ketogruppe enthält[2]). Bei Reduktion entsteht ein dem Santonin ähnlicher Stoff $C_{15}H_{18}O_3$[3]), mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor eine Säure (Schmelzp. 98—99°), mit Natriumamalgam eine andere Säure (Schmelzp. 170°). Durch Chromhydrat entsteht eine Verbindung (Schmelzp. 170°), die wie Santonin am Licht sich gelb färbt, mit H_2SO_4 und mit $FeCl_3$ violett[4]).

δ-Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$. Aus Monochlorsantonin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck auf 100°. Schmelzp. 214—215°. $[\alpha]_D = -108{,}62°$ (in Chloroform c = 4, t = 18°). Gibt ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 176—178°.

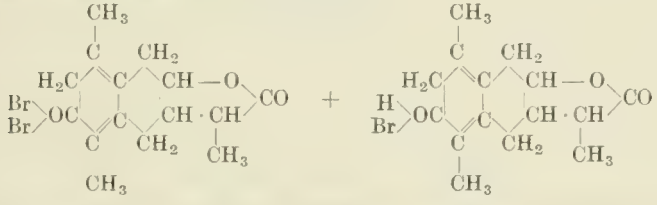
Chlorsantonin $C_{15}H_{17}O_3Cl$. Aus Santonin durch Schütteln mit Chlorwasser oder Stehenlassen am Licht bei 20°. Blättchen. Schmelzp. 235° unter Zersetzung[5]). $[\alpha]_D$ —54,75° (in 96proz. Alkohol c = 2, t = 20°). Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Gibt mit Natriumsulfit santoninsulfosaures Natrium. $[\alpha]_D^{20}$ — 10,25° in wässeriger Lösung[6]).

Dibromid $C_{15}H_{18}O_3Br_2$



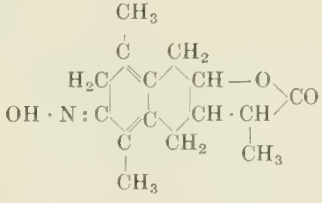
Aus Santonin mit Brom in 90proz. Essigsäure[7]). Schmelzp. gegen 100° unter Zersetzung. Gibt trocken leicht Brom ab, gibt mit Alkalien Santonin zurück. Mit Anilin behandelt entsteht Monobromsantonin (Zersetzungsp. 212—215°, $[\alpha]_D = -136{,}95°$, in alkoholischer Lösung t = 20°).

Santoninhydroperbromid $C_{30}H_{36}O_3Br_2 \cdot HBr$



Schmelzp. 105°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol[7]). Gibt mit Alkalien Santonin.

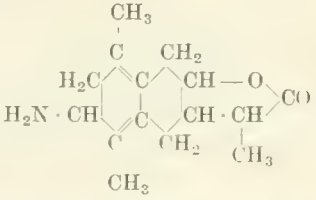
Santoninoxim $C_{15}H_{19}O_3N + H_2O$



[1]) Levi-Malvano u. Mannino, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 590 [1909].
[2]) Bertolo u. Ranfaldi, Gazzetta chimica ital. **35**, II, 235 [1909]. — Bertolo, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**, II, 273 [1909].
[3]) Bertolo, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**, I, 486 [1902].
[4]) Bertolo, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 554 [1908].
[5]) Wedekind u. Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 429 [1905].
[6]) Wedekind, Archiv d. Pharmazie **244**, 623 [1907].
[7]) Wedekind, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 359 [1908].

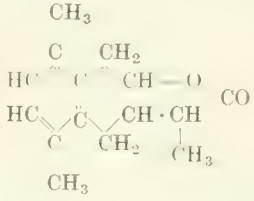
Aus Santonin und Hydroxylamin[1]). Schmelzp. 216—217°. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkalien. Linksdrehend. Bei 220°, wie beim Kochen mit verdünnten Salzen entsteht Santonin.

Santoninamin $C_{15}H_{21}O_2N$



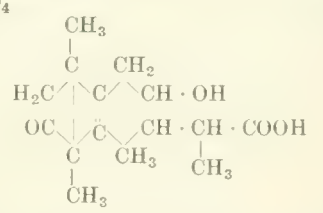
Aus dem Oxim durch Zinkstaub und H_2SO_4[2]). Schmelzp. 96°, löslich in Alkohol und Äther. Sehr unbeständig, verliert spontan Ammoniak.

Hyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$



Durch Reduktion des Oxims[3]). Aus dem Amin durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren[2]). Schmelzp. 152—153°. $[\alpha]_D = +32{,}7°$ (in Benzol c = 2,5). Löslich in heißen Alkalien, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. H_2SO_4 und in verdünnter $FeCl_3$-Lösung mit blutroter Farbe, die in Malachitgrün übergeht. Kaliumpermanganat oxydiert zu 3, 6-Dimethylphtalsäure. Gibt durch Kochen mit Barytwasser hyposantonige Säure $C_{15}H_{20}O_2$[4]), außerdem mit verdünnten Säuren Isohyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$. Durch Auflösen in warmen Alkalien entsteht Isohyposantoninsäure $C_{15}H_{20}O_3$. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht Dihydrosantinsäure $C_{15}H_{18}O_2$, indem zunächst Hyposantoninsäure gebildet wird. Der Dihydrosantinsäure entzieht Jod 2 Atome Wasserstoff unter Bildung von Santinsäure (Schmelzp. 132,5°, $[\alpha]_D = +64{,}37°$)[5]).

Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$



Beim Erhitzen von Santonin mit Alkalien[6]). Rhombische Krystalle, die sich am Licht nicht gelb färben. $[\alpha]_D = -26{,}5°$ in 80proz. Alkohol (c = 2—3, t = 22,5°). Gibt bei 200° und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Santonin. Reagiert sauer. $Na \cdot C_{15}H_{19}O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Drehung in verdünnter Lösung[7]). $Ca \cdot (C_{15}H_{19}O_4)_2$, löslich in Wasser[8]).

---

[1]) Cannizaro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2746 [1885]. — Gucci, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 369 [1886].

[2]) Gucci u. Grassi, Gazzetta chimica ital. **22**, I, 3 [1892].

[3]) Wedekind, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 359 [1908].

[4]) Francesconi, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 196 [1899]. — Grassi-Cristaldi, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 456 [1896].

[5]) Gucci u. Grassi, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 20 [1891].

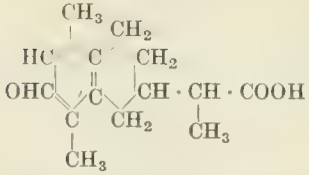
[6]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1280 [1873].

[7]) Strüver, Jahresber. d. Chemie **1878**, 822. — Hesse, Annalen d. Chemie **176**, 126 [1875]. — Andreocci, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 468 [1895].

[8]) Busch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 334 [1887].

d-Santonige Säure.

$C_{15}H_{20}O_3$.



Bildung: Aus Santonin durch Kochen mit rotem Phosphor und überschüssiger Jodwasserstoffsäure[1]). Durch Zerlegen der racemischen santonigen Säure mittels Cinchonin[2]).

Darstellung: Santonin wird in konz. Salzsäure gelöst und die Lösung mit Zinnchlorürlösung versetzt. Nach 10tägigem Stehen am kühlen, dunklen Ort ist die Reaktion vollzogen[3]).

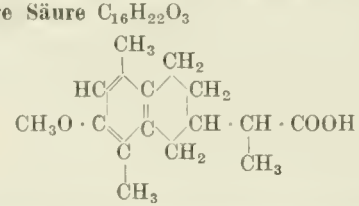
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 178—179°, Siedep.$_5$ = 200—260°. $[\lambda]_D = +74{,}5°$. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in abs. Alkohol und Äther, in Soda und alkalischen Erden. Beim Erhitzen mit Barytwasser Umwandlung in isosantonige Säure, oberhalb 360° in Dimethylnaphthol. Beim Erhitzen für sich auf 300—360° Zerfall in Propionsäure, Dimethylnaphthol, Dihydrodimethylnaphthol und Dimethylnaphthalin. Über Zinkstaub destilliert, entstehen Dimethylnaphthol, Dimethylnaphthalin, Propylen und p-Xylol. d-Santonige Säure ist zugleich Säure und Naphthol. Mit Brom entsteht ein Additionsprodukt. In essigsaurer Lösung entsteht durch $FeCl_3$ disantonige Säure. Gibt mit Diazoverbindungen beständige Monoazofarbstoffe.

$Na \cdot C_{15}H_{19}O_3$. — $Ba(C_{15}H_{19}O_3)_2$, wenig löslich in Alkohol.

Methylester $C_{16}H_{22}O_3$. Durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Salzsäure. Schmelzp. 86°. $[\alpha]_D = +71°$ in abs. Alkohol.

Äthylester $C_{17}H_{24}O_3$. Schmelzp. 116—117°. $[\lambda]_D = +77{,}9°$ in Benzol oder Chloroform.

Methyläthersantonige Säure $C_{16}H_{22}O_3$



Der Methylester entsteht aus d-santoniger Säure, Natriummethylat und Jodmethyl[4]). Schmelzpunkt 116—117°. $[\alpha]_D = +72{,}2°$ in abs. Alkohol.

Äthyläthersantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3$. Schmelzp. 120°. $[\lambda]_D = +73{,}9°$ in abs. Alkohol[4])[5]).

d-bromsantonige Säure $C_{15}H_{19}O_3Br$. Aus d-Santonigsäureester in Tetrachlorkohlenstofflösung und Brom entsteht der Äthylester, der durch Verseifen λ-bromsantonige Säure gibt. Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge entstehen λ- und β-santonige Säure, die sich durch Äther trennen lassen.

α-Säure: Schmelzp. 110°; nach dem Erstarren Schmelzp. 115—116°.

β-Säure: Schmelzp. 159—160°.

l-santonige Säure, isodesmotroposantonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. Entsteht durch Reduktion von Isodesmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure[6]). Beim Spalten der racemischen santonigen Säure mittels Cinchonin[7]). $[\alpha]_D = -74{,}3°$.

r-santonige Säure, isosantonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. Entsteht neben santoniger Säure durch Kochen von Santonin mit Jodwasserstoffsäure. Durch Mischen von d- und l-santoniger Säure[6]). Beim Erhitzen von d-santoniger Säure[1]). Durch Reduktion von racemischem Desmotroposantonin mit Zink und Essigsäure[5]). Schmelzp. 153—155°. Siedep.$_4$ = 150—160°.

---

[1]) Cannizaro u. Carnelutti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1574 [1879].

[2]) Andreocci u. Alessandrello, Gazzetta chimica ital. **29**, I, 479 [1899].

[3]) Andreocci, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 485 [1895].

[4]) Andreocci, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 497 [1895].

[5]) Andreocci u. Bertolo, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3132 [1898].

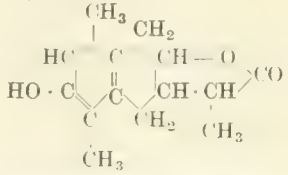
[6]) Andreocci, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 488 [1893].

[7]) Andreocci u. Alessandrello, Gazzetta chimica ital. **29**, I, 479 [1899]; Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**, I, 583 [1899].

Methylester $C_{16}H_{22}O_3$. Schmelzp. 110,5—111°.

Äthylester $C_{17}H_{24}O_3$. Schmelzp. 125°. Trikline Prismen[1]).

Desmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$

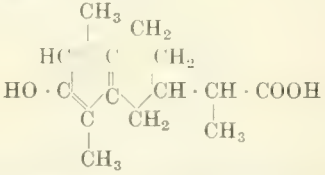


Aus Santonin durch Umlagerung mit rauchender Salzsäure, indem die Lösung, mehrere Tage in geschlossenem Gefäße stehend, der Krystallisation überlassen bleibt. Erwärmen auf 60° beschleunigt die Reaktion[2]). Aus Santonsäure mit konz. Salzsäure bei 60°[3]). Schmelzp. 260°. Schwerer in Alkohol löslich als Santonin, unlöslich in Soda, Alkalien und Salzsäure. $[\alpha]_D = +110,3°$. Am Licht unveränderlich. Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Gibt eine Acetylverbindung (Schmelzp. 158°) und gibt mit Alkylhalogenen und Natriumalkoholat Alkyläther, ist daher ein Phenol, kein Keton. Läßt sich nicht in Santonin zurückverwandeln[4]). Bildet Azoverbindungen. Kochen mit Barytwasser gibt die zugehörige Oxysäure Desmotroposantoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$; unbeständig, geht leicht wieder über in das Lacton. Gibt mit Salpetersäure Nitrodesmotroposantonin $C_{15}H_{17}O_3(NO_2)$ (Schmelzp. 191°), mit Diazoniumsalz echte Azofarbstoffe[5]).

Isodesmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$. Aus Santonin durch kurzes Erhitzen von Desmotroposantonin mit 50 proz. Kalilauge auf 210—220°, wobei als erstes Produkt Isodesmotroposantoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$ entsteht. Schmelzp. 187—188°. $[\alpha]_D = +127,5°$ in alkoholischer Lösung (c = 1,32). Phenolcharakter.

Lävodesmotroposantonin $C_{15}H_{18}O_3$. Aus Santonin durch Umlagerung mittels konz. H_2SO_4 bei 50—60°[6]). Schmelzp. 194°. $[\alpha]_D = -139,4°$ in 1,5—2 proz. alkoholischer Lösung. Barytwasser liefert die unbeständige Lävodesmotroposantoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$[7]). Gibt ein Acetylprodukt[8]) $C_{17}H_{20}O_4$ (Schmelzp. 154°), das beim Zusammenkrystallisieren mit dem Acetylisodermotroposantonin ein racemisches Acetyldesmotroposantonin gibt (Schmelzp. 145°). Hieraus entsteht durch Hydrolyse racemisches Desmotroposantonin (Schmelzp. 198°).

Desmotroposantonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$.



Durch Reduktion von Desmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure[9]). Schmelzp. 175°, aus Alkohol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D = +53,19°$ in abs. Alkohol. Geht bei 300° in das Anhydrid über; gibt mit Kali bei 300° Dimethyl-β-naphthol und Propionsäure.

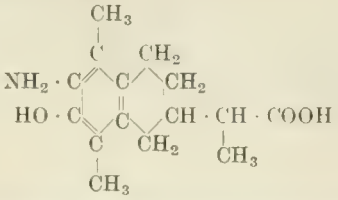
Methylester $C_{16}H_{22}O_3$. Schmelzp. 86°. $[\alpha]_D = -41,8°$ in abs. Alkohol.

Äthylester $C_{17}H_{24}O_3$. Schmelzp. 116—117°. Prismen[10]).

Bromdesmotroposantonige Säure $C_{15}H_{19}O_3Br$. Schmelzp. 92° mit $^1/_2$ Mol. Äther[11]). $[\alpha]_D = -50,4°$ in abs. Alkohol.

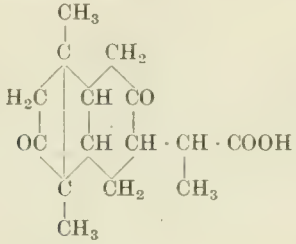
[1]) Brugnatelli, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 524 [1895].
[2]) Wedekind, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1677 [1898].
[3]) Wedekind, Archiv d. Pharmazie **244**, 637 [1906].
[4]) Andreocci, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 476 [1893].
[5]) Wedekind u. O. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1386 [1903]; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 230 [1903].
[6]) Andreocci u. Bertolo, Gazzetta chimica ital. **28**, II, 529 [1898]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3131 [1898].
[7]) Andreocci u. Bertolo, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**, II, 322 [1898].
[8]) Andreocci, Gazzetta chimica ital. **29**, I, 514 [1899].
[9]) Andreocci, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 477 [1893]; **25**, I, 531 [1895]. — Wedekind, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1677 [1898].
[10]) Brugnatelli, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 514 [1895].
[11]) Andreocci, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 537 [1895].

Aminodesmotroposantonige Säure $C_{15}H_{21}O_3N$.

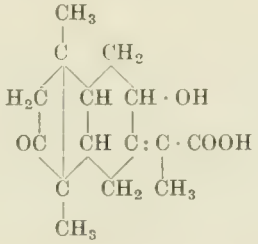


Aus Anilinazodesmotroposantonin durch Reduktion mit Zinnchlorür mit Salzsäure. Die freie Säure entsteht durch Eingießen einer Lösung des Chlorhydrats in Natriumacetatlösung. Schmelzp. 206°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Soda.

Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$.



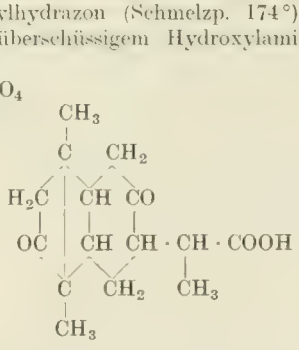
Nach Francesconi



Nach Harries und Stähler[1])

Aus Santonin[2]) und aus Chromosantonin[3]) durch Kochen mit Barytwasser. Formel nach Francesconi auch in tautomerer Form möglich. Schmelzp. 163°; spez. Gew. 1,251. $[\alpha]_D = -74°$ in Chloroformlösung[4]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Läßt sich nicht in Santonin verwandeln, bildet kein Lacton. Reduktion gibt santonige Säure, über entstandenes weißes Santonin hinweg. Natriumamalgam reduziert zu Hydrosantonsäure, Destillation im Vakuum gibt Metasantonsäure. Kochen mit Eisessig und Erhitzen des Rückstandes auf 180° gibt Santonid, dessen salzsaure Lösung beim Eindampfen Isosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ bildet. Gibt eine Acetylverbindung (Schmelzp. 197—198°). Wird im Gegensatz zu Santonin von Kaliumpermanganat angegriffen, wobei die vierbasische Säure Santorsäure entsteht. Gibt mit Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid ein Chlorid[5]), mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (Schmelzp. 174°). Reagiert mit Hydroxylamin zu einem Monooxim[6]), mit überschüssigem Hydroxylamin zu einer noch unbekannten Verbindung[7]).

Metasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$



[1]) Harries u. Stähler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 258 [1904].

[2]) Cannizaro u. Sestini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1201 [1873]. — Hvoslef, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1471 [1873]. — Francesconi, Gazzetta chimica ital. **22**, I, 181 [1892]; **23**, II, 457 [1893]; **25**, II, 461 [1895]; **29**, II, 181 [1899]; Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**, II, 214 [1890].

[3]) Montemartini, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 325 [1902].

[4]) Nasini, Gazetta chimica ital. **13**, 164 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2210 [1880].

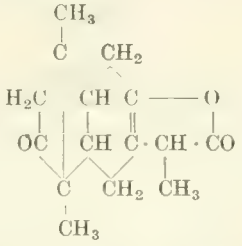
[5]) Francesconi, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 202 [1899].

[6]) Wedekind, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1413 [1899].

[7]) Wedekind, Archiv d. Pharmazie **244**, 636 [1906].

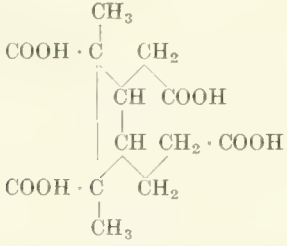
Beim Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig auf 300° nach Verseifen des entstandenen Santonids[1]). Aus Santonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Diacetylmetasantonsäure (Schmelzpunkt 207°), die bei der Verseifung Metasantonsäure liefert. Aus Hydrosantonsäure mit Silberoxyd[2]). Schmelzp. 101°. Isomer mit der Santonsäure, linksdrehend. Gibt mit Essigsäureanhydrid die Acetylmetasantonsäure (Schmelzp. 202—203°).

Metasantonin, Isosantonin $C_{15}H_{18}O_3$

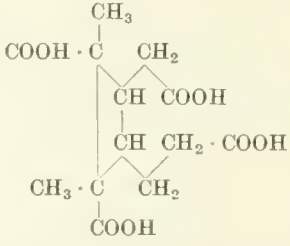


Schmelzp. 137—138°. Lacton der Enolform der Metasantonsäure, aus der es mit konz. H_2SO_4 hervorgeht[3]). Durch Erwärmen von Santonin auf dem Wasserbad. Wird von Säuren nicht angegriffen, geht durch Reduktionsmittel über in Dihydrometasantonin. Beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure entsteht Parasantonsäure[4]) $C_{15}H_{20}O_4$ (Schmelzp. 170°), die mit Essigsäureanhydrid Parasantonid (Schmelzp. 110°), beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor λ-Metasantonin $C_{15}H_{18}O_3$ (Schmelzp. 160,5°, Siedep. 238—240°, $[\lambda]_D = +118{,}76°$) und β-Metasantonin (Schmelzp. 136°, $[\alpha]_D = +118{,}76°$)[4]) liefert.

Santorsäure $C_{13}H_{18}O_8$



λ-Säure



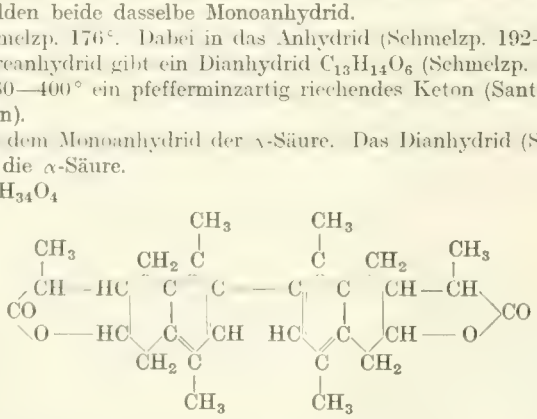
β-Säure

Aus Santonsäure mit alkalischer Permanganatlösung in der Kälte entsteht gleichzeitig die λ- und β-Form. Bilden beide dasselbe Monoanhydrid.

λ-Säure. Schmelzp. 176°. Dabei in das Anhydrid (Schmelzp. 192—193°) übergehend. Kochendes Essigsäureanhydrid gibt ein Dianhydrid $C_{13}H_{14}O_6$ (Schmelzp. 151—152°). Alkalischmelze gibt bei 380—400° ein pfefferminzartig riechendes Keton (Santoron), das reduziert C_8H_{16} gibt (Santoren).

β-Säure. Aus dem Monoanhydrid der λ-Säure. Das Dianhydrid (Schmelzp. 135°) gibt mit kaltem Wasser die α-Säure.

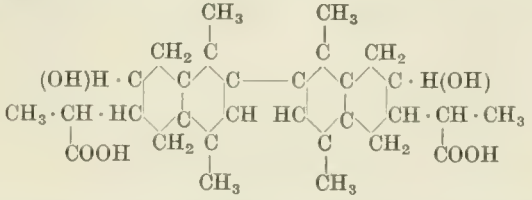
Santonon $C_{30}H_{34}O_4$



[1]) Francesconi, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 462 [1895].
[2]) Cannizaro, Jahresber. d. Chemie **1873**, 620.
[3]) Cannizaro u. Valente, Jahresber. d. Chemie **1880**, 894.
[4]) Carnelutti u. Nasini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2210 [1880].

Aus Santonin durch Elektrolyse in essigsaurer Lösung[1]). Aus Santonin durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein Pinakon, aus dem durch Wasserverlust Santonon hervorgeht[2]). Schmelzp. 223°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol. $[\alpha]_D = +129{,}46°$ in Benzollösung (c = 2,131). Durch Alkali entsteht Santononsäure, durch heiße Essigsäure Isosantonon. Gibt mit Salzsäure u. Methylalkohol Bis-Dihydrosantinsäureester $C_{30}H_{32}O_4(CH_3)_2$.

Santononsäure $C_{30}H_{38}O_6$

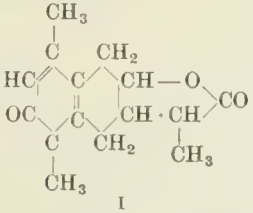


Aus Santonon durch Kochen mit Barytwasser[3]). Schmelzp. 215—216° aus Alkohol. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol. $[\alpha]_D = +37{,}08°$ in alkoholischer Lösung (c = 1,299). Durch Essigsäure in Santonon zurückverwandelt, mit H_2SO_4 oder Kochen mit Wasser entsteht Isosantonon. $Ag_2 \cdot C_{30}H_{36}O_6$.

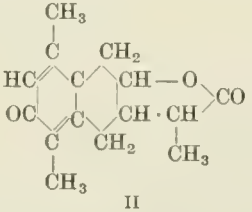
Isosantonon $C_{30}H_{34}O_4$. Aus Santononsäure durch konz. H_2SO_4 oder aus Santonin durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung. Schmelzp. 280°. $[\alpha]_D = -264{,}70°$ in Eisessig (c = 0,976).

Isosantononsäure $C_{30}H_{34}O_4$. Aus Isosantonon durch Barytwasser[3]). Schmelzp. 167—168°. $[\alpha]_D = -40{,}39°$ in alkoholischer Lösung (c = 1,142). Geht beim Stehen über in Isosantonon. $Ag_2 \cdot C_{30}HO$.

Chromosantonin $C_{15}H_{18}O_3$.



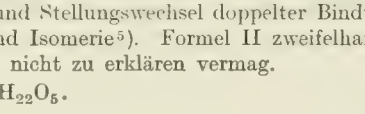
I



II

Santonin wird durch Belichtung gelb, geht dabei über in eine neue Modifikation[4]), das Chromosantonin. Schmilzt nach 6stündiger Belichtung 5—7° tiefer als Santonin, nach 15 Tagen 15° niedriger. Hat Keton- und Lactoncharakter wie Santonin. Gibt ein Oxim (Schmelzp. 214 bis 216°). Reduktion langsamer wie die weiße Modifikation. Permanganat oxydiert nicht zu Oxalsäure, sondern zu unbekannten Produkten. Derivate beider Modifikationen identisch. Umkrystallisieren verwandelt in Santonin resp. seine Derivate. Übergang in Chromosantonin nicht allein durch Isomerie und Stellungswechsel doppelter Bindungen zu erklären, vielmehr Grenzfall von Tautomerie und Isomerie[5]). Formel II zweifelhaft, weil sie Umwandlung in gelbes, desmotropes Produkt nicht zu erklären vermag.

Photosantonsäure $C_{15}H_{22}O_5$.



---

[1]) **Pannain**, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 499 [1909].

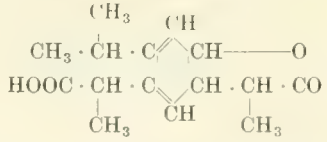
[2]) **Grassi-Cristaldi**, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 126 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2988 [1893]. — **Francesconi**, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 122 [1900].

[3]) **Grassi**, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 129 [1892].

[4]) **Montemartini**, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 325 [1902].

[5]) **Wedekind**, „Santoningruppe" in der Sammlung technischer Vorträge von Ahrens **8**, Heft 9, 335 [1903].

Der Äthyläther entsteht, wenn eine alkoholische oder essigsaure Lösung des Santonins dem Sonnenlicht längere Zeit ausgesetzt wird[1]). Darstellung[2]). Schmelzp. 154–155°. Prismen. $[\alpha]_D = -113{,}1°$ bis $-119.3°$ in Chloroformlösung; $[\alpha]_D^{200} = -119°$ bis $-125°$ in alkoholischer Lösung[3]). Übergang aus Santonin unter Einwirkung des Lichtes an der Gruppe $-CH_2-CO-$ durch Wasser unter Sprengung des Ringes. In alkoholischer Lösung entstehen durch Salzsäure zwei Dehydrophotosantonsäuren. Trockne Destillation und Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure gibt Kohlensäure und Pyrophotosantonsäure. Bei 100° Umwandlung in das Lacton (Schmelzp. 153°) $C_{15}H_{20}O_4$:

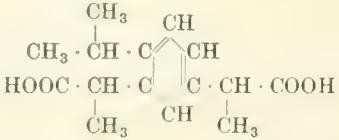


dessen Äthylester (Photosantonid) $C_{17}H_{24}O_4$ entsteht: α-Derivat, aus photosantonsaurem Silber mit Jodäthyl oder durch 30—40tägiges Sonnenlichtaussetzen einer alkoholischen Santoninlösung. Auch aus Photosantonsäure mit Alkohol und H_2SO_4 [2]). Schmelzp. 68—69°. $[\alpha]_D^{14°} = -118{,}4°$ in alkoholischer Lösung (c = 2,2). β-Derivat, zugleich mit dem α-Derivat bei Belichtung. Schmelzp. 154—155°. $[\alpha]_D^{14°} = +76{,}8°$ in alkoholischer Lösung (c = 0,8).

Salze der Photosantonsäure:

$(NH_4)_2C_{15}H_{20}O_5 + 6\,H_2O$ [4]). — $Ca \cdot (C_{15}H_{21}O_5)_2 + 3\,H_2O$, aus Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca \cdot C_{15}H_{20}O_5 + x\,H_2O$, aus dem sauren Salz durch Erwärmen mit Kalkmilch und Fällen mit Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, reagiert alkalisch.

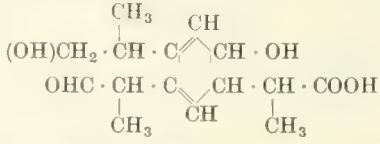
Dehydrophotosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$



Inaktive Säure entsteht aus Photosantonsäure in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas[5]). Schmelzp. 132—133°.

Aktive Säure bei gleicher Darstellung[6]). Die Ester werden durch alkoholische Kalilauge verseift und fraktioniert aus Äther krystallisiert. Schmelzp. 138,5—139°. $[\alpha]_D = 48{,}31°$. Bei Destillation beider Säuren im Vakuum entsteht eine dritte, porzellanartige inaktive Modifikation. Alle drei Säuren lassen sich abbauen zu Aceton und Isophtalsäure.

Isophotosantonsäure $C_{15}H_{22}O_5$



Aus Santonin in essigsaurer Lösung an der Sonne neben Photosantonsäure[7]). Zugleich entsteht ein Monoacetat (Schmelzp. 183°) und ein Diacetat (Schmelzp. 163–166°). $[\alpha]_D = +124{,}17°$ in alkoholischer Lösung (c = 2,6084). Gibt ein Oxim (Schmelzp. 151°). Reduziert Fehling

[1]) Sestini, Gazzetta chimica ital. **6**, 357 [1876]. — Sestini u. Danesi, Gazzetta chimica ital. **12**, 182 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1200 [1885]. — Villavechia, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [4] **1**, II, 721 [1885].

[2]) Villavechia, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2859 [1885]. — Cannizaro u. Gucci, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **1**, II, 149 [1892]. — Francesconi u. Venditti, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 281 [1902].

[3]) Nasini, Gazzetta chimica ital. **13**, 378 [1883].

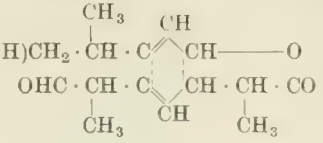
[4]) Sestini, Jahresber. d. Chemie **1879**, 664.

[5]) Villavechia, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2861 [1885].

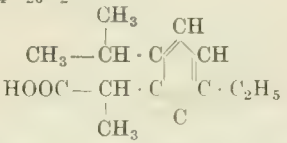
[6]) Cannizaro u. Gucci, Gazzetta chimica ital. **23**, I, 289 [1893].

[7]) Cannizaro u. Fabris, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2260 [1886].

und ammoniakalische Silberlösung, wird oxydiert zu Dihydrooxyisophotosantonsäure $C_{15}H_{20}O_6$ (Schmelzp. 283—284°). Geht bei 100° über in das Lacton[1]) $C_{15}H_{20}O_4$:



Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$



Beim Erhitzen von Photosantonsäure in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff[2]) oder durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure[3]). Schmelzp. 94,5°. Löslich in Alkohol und Äther.

[1]) Wedekind, Archiv d. Pharmazie **244**, 625 [1906].
[2]) Sestini u. Danesi, Gazzetta chimica ital. **12**, 83 [1882].
[3]) Cannizaro u. Fabris, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2262 [1886].

N. Säuren unbekannter Konstitution.

Von

Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

I. Säuren aus tierischen Stoffen.

Axinsäure.

Vorkommen: Als Glycerid im Fett einer mexikanischen Coccusart (Coccus axin) neben Laurin[1]).

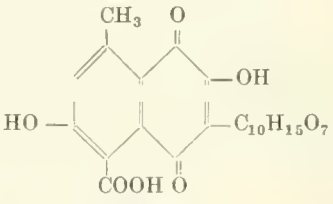
Physikalische und chemische Eigenschaften: Braune, ölartige Substanz. Erstarrungspunkt etwas über 0°; trocknet leicht ein und geht durch Sauerstoffaufnahme in Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ (?) über und das indifferente Aginin vom Zersetzungsp. 80°.

Carminsäure.

Mol.-Gewicht 494,22.

Zusammensetzung: 53,42% C, 4,50% H, 42,08% O.

$C_{22}H_{22}O_{13}$.



Über die Konstitution der Carminsäure[2]).

Vorkommen: Der Cochenillefarbstoff, die Carminsäure, wahrscheinlich als Salz[3]), findet sich in der Cochenille, den ungeflügelten Weibchen der Schildlaus (Coccus cacti coccinelliferi L.), aus Mexiko stammend, auf den Kanarischen Inseln, Java und in West- und Ostindien auf Kaktusarten gezüchtet. Die feinste Cochenille liefert Mesticha in Honduras. Die wilde oder unechte Cochenille ist ärmer an Farbstoff. In trocknem Zustande enthält die Cochenille etwa 10% Farbstoff.

Darstellung: Die gesammelten, durch Wärme oder Wasserdampf getöteten und getrockneten Cochenilleweibchen werden feingepulvert mit H_2O ausgekocht, mit Bleizucker gefällt und der mit 98proz. Alkohol verriebene Niederschlag mit der berechneten Menge konz. Schwefelsäure zersetzt. Die alkoholische Lösung wird bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen und die filtrierte Lösung durch

[1]) Hoppe, Jahresber. d. Chemie **1860**, 324.

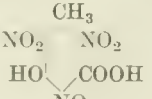
[2]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2079 [1898]. — Liebermann, Höring u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 149 [1900]. — Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1611 [1909]. — C. u. H. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1922 [1909]. — Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1387 [1910].

[3]) Mayer, Mitteil. d. Zool. Stat. Neapel **10**, 496, 505 [1892].

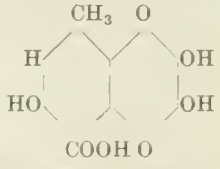
viel Äther gefällt[1]). Zur Reinigung krystallisiert man den mit Chloroform oder Benzol gewaschenen Niederschlag aus 4 T. Eisessig um und wäscht die Krystalle mit verdünntem Alkohol und Äther[2]). Über Cochenillecarmin des Handels[3]).

Bestimmung: Die Wertbestimmung des Cochenillefarbstoffes[3])[4]): 2 g Cochenille werden mit 3—4 l H_2O 1 Stunde und darauf nochmals mit 1 l H_2O $^3/_4$ Stunden gekocht. Nach der Filtration wird auf 2 l H_2O aufgefüllt und je 100 ccm der Lösung auf $^3/_4$—1 l verdünnt und mit Indigcarmin, Säure und $KMnO_4$ titriert. Zur Titereinstellung benutzt man reine Cochenille. — Man erschöpft die Cochenille mit heißem H_2O, fällt die Lösung mit Bleizucker und bestimmt das Blei im gewogenen Niederschlag.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Reine, krystallisierte Carminsäure[5]) bildet granatrote Prismen, im durchfallenden Licht orangerot, im polarisierten zeigen sie gerade Auslöschung. Die Säure hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sie verkohlt unter Volumenzunahme bei 205°. In kaltem Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich, unlöslich in Chloroform und Benzol. Beim Trocknen färbt sich die Säure dunkel und geht, auf 150—155° erhitzt, in wasserunlösliche Anhydrocarminsäure $C_{22}H_{16}O_{10}$ über[6]). — Beim Erwärmen der Säure mit Brom und verdünnter Essigsäure entstehen α- und β-Bromcarmin (Methylnaphthochinon); Alkylierung der Carminsäure durch Methyljodid und trocknes Silberoxyd[7]); durch die Kalischmelze entstehen Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin; beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 130° Ruficoccin und ein Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$. Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung führt zu Cochenillesäure und α-Coccinsäure, Oxydation mit konz. Salpetersäure zu Nitrococcussäure (Dimroth)



$KMnO_4$ oxydiert in schwefelsaurer Lösung zu Carminazarin (Dimroth)



löslich in Alkali mit blaugrüner Farbe. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht $C_{16}H_{12}$. Die Carminsäure färbt Aluminiumbeizen rot, Eisenbeizen violett. Sie dient als Reagens auf Eiweißarten, mit denen sie charakteristische Färbungen hervorruft[8]); als Indicator[9]).

Salze der Carminsäure: Na-Salze[10]), K-Salze[11]), Ba- und Cu-Salze[12]). $AgC_{22}H_{21}O_{13}$, orangefarbene Krystalle. — Äthylaminsalz $C_{22}H_{22}O_{13}\,3\,C_2H_7N$, Nadeln aus Alkohol. — Anilid $C_{30}H_{29}O_{14}N$, rote Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 189—190° unter Zersetzung. — Benzylaminsalz $C_{22}H_{22}O_{13}\,3\,C_7H_9N$. — Chinolinsalz $C_{33}H_{29}O_{14}N$, rote Schuppen. Schmelzp. gegen 220° unter Zersetzung.

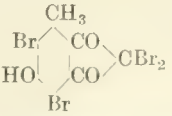
Carminsäuredimethylester $C_{22}H_{20}(CH_3)_2O_{13}$. Aus der Säure durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung; in H_2O fast unlöslicher Niederschlag (C. und H. Liebermann).

Acetylverbindung der Carminsäure (v. Miller und Rhode).

[1]) Schunck u. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2981 [1894].
[2]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 149 [1900].
[3]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1973 [1885].
[4]) Löwenthal, Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 179 [1877].
[5]) v. Miller u. Rhode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1762 [1897].
[6]) C. u. H. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1922 [1909].
[7]) Liebermann u. Landau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2154 [1901].
[8]) Bogomolow, Wassilieff, St. Petersburg. med. Wochenschr. **1897**, Nr. 31, 294.
[9]) Marcille, Annales de Chim. analyt. appl. **10**, 101 [1904].
[10]) Schaller, Jahresber. d. Chemie **1864**, 410. — Perkin u. Wilson, Journ. Chem. Soc. London **83**, 129 [1903].
[11]) Hlasiwetz u. Grabowski, Annalen d. Chemie **141**, 388 [1867]. — Perkin u. Wilson, Journ. Chem. Soc. London **83**, 129 [1903].
[12]) de la Rue, Annalen d. Chemie **64**, 22 [1847].

Hexabenzoylcarminsäure $C_{22}H_{16}(COC_6H_5)_6O_{13}$ (Liebermann, Höring, Wiedermann).

α-Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$



aus Brom und Carminsäure in essigsaurer Lösung (Liebermann, Höring, Wiedermann) neben β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$. Nadeln. Schmelzp. 248—249° unter Zersetzung[1]). Unlöslich in H_2O, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

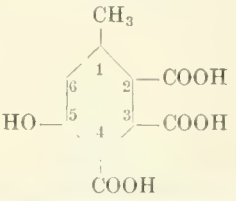
Dibromcarminsäurehydrobromid $C_{22}H_{21}O_{13}Br_3$. Aus Brom und Carminsäure in essigsaurer Lösung unter Kühlung und Lichtabschluß. Gelbe Krystalle.

α-Oxybromcarmin $C_{10}H_6Br_2O_5 + H_2O$. Aus α-Bromcarmin durch Kochen mit Kalilauge (Will, Leymann). Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 207—208° (bei 100° H_2O-frei). Durch Behandeln mit HCl in methylalkoholischer Lösung entsteht der Methylester vom Schmelzp. 192°. Aus diesem durch KOH, CH_3OH und CH_3J die Methyläthersäure $C_{11}H_8Br_2O_5$. Schmelzp. 185°. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol. Bildet einen Methylester vom Schmelzp. 185°; schwer löslich in Alkohol.

Coccinin $C_{14}H_{12}O_5$ oder $C_{16}H_{14}O_6$. Entsteht aus der Carminsäure durch Schmelzen mit Kali[2]). Gelbe Blättchen aus Alkohol, unlöslich in H_2O, schwer in Äther. Die Alkalilösungen färben sich durch Sauerstoffabsorption rot; die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün, konz. Schwefelsäurelösung beim Erwärmen indigblau gefärbt. Durch Acetylchlorid entsteht ein alkohollösliches Acetylderivat[3]).

Ruficoccinin $C_{16}H_{10}O_6$. Aus Carminsäure und konz. H_2SO_4 bei 2—3stündigem Erhitzen auf 130—140°[4]). Man gießt in H_2O und extrahiert den Niederschlag mit heißem Alkohol. Rotes Pulver; löslich in Alkohol; löslich in Alkali mit brauner, in H_2SO_4 mit violetter Farbe.

Cochenillesäure (1-Methyl-5-phenol-2, 3, 4-tricarbonsäure)



wird gewonnen durch Oxydation aus (Kahlbaumscher) Carminsäure[5]) oder aus Cochenillecarmin[6]) mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung, Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volumen und Behandeln mit Alkohol und Äther. Weiße Nädelchen aus $CH_3OH + CHCl_3$. Schmelzp. 224—225° unter CO_2-Entwicklung. Leicht löslich in Alkohol und in heißem H_2O, schwer löslich in Benzol, Äther und Petroläther. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung rot. Behandeln mit Bromwasser gibt Tribromkresotinsäure. Beim Erhitzen mit H_2O auf 170° entsteht α-Coccinsäure $OHC_6H_2CH_3(COOH)_2$, auf 200—210° Kresotinsäure, auf 250 bis 260° β-Coccinsäureanhydrid[7]). — $Ca_3(C_{10}H_5O_7)_2 + 7\,H_2O$. Nadeln aus H_2O. — $Ba_3(C_{10}H_5O_7)_2$. Nadeln aus H_2O. — $Pb_2C_{10}H_4O_7$. — $Ag_3C_{10}H_5O_7 + H_2O$.

Trimethylester[7]) $C_6HCH_3OH(CO_2CH_3)_3$. Schmelzp. 78—80°. — Diäthylester $C_6H \cdot CH_3OH(CO_2C_2H_5)_2COOH$. Nadeln. Schmelzp. 136—137°. — Triäthylester $C_6H(CH_3)OH(CO_2C_2H_5)_3$. Öl.

[1]) v. Miller u. Rhode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2661 [1893]. — Will u. Leymann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3181 [1885].

[2]) Hlasiwetz u. Grabowski, Annalen d. Chemie **141**, 340 [1867].

[3]) Fürth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2169 [1883].

[4]) Liebermann u. Dorp, Annalen d. Chemie **163**, 105 [1872].

[5]) C. Liebermann u. Voswinckel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 688 [1897].

[6]) Landau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2443 [1900].

[7]) C. Liebermann u. Voswinckel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1741 [1897].

Cochenillesäureanhydrid aus Cochenillesäure durch Kochen mit Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid[1]). Schmelzp. 215—223° unter Zersetzung.

Dimethylester der Methyläthersäure $CH_3CH_3OC_6H(COOH)(CO_2CH_3)_2$ (Landau). Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 85—87°. Durch Verseifung entsteht Cochenillesäure. — Trimethylester $CH_3CH_3OC_6H \cdot (CO_2CH_3)_3$. Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 111—113°.

Acetylcochenillesäure $C_6H(CH_3COCH_3(COOH)_3$. Aus der Säure und Acetylchlorid bei 100°[2]). Blättchen. Schmelzp. 140° (aus Benzol). Leicht zersetzlich. — Acetylcochenillesäureanhydrid $(CH_3CO_2)CH_3(COOH)C_6H\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Entsteht durch Acetylierung der Säure mit Acetylchlorid + Essigsäureanhydrid[3]). Blättchen. Schmelzp. 152—153°. Löslich in Alkohol und Äther.

Benzoylcochenillesäureanhydrid $C_6H(CH_3)OC_7H_5O(COOH)\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Aus Cochenillesäure und Benzoylchlorid durch Erhitzen auf 100° 4 Stunden im Einschlußrohr[2]). Schmelzp. 187—189° (aus Benzol).

Cocerinsäure.

Mol.-Gewicht 482,62.

Zusammensetzung: 77,08% C, 12,97% H, 9,95% O.

$C_{31}H_{62}O_3$.

Vorkommen: In der Cochenille gebunden an Cocerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$[4]).

Darstellung: Aus Cochenille durch Verseifen des mit Benzol ausgezogenen Esters[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallpulver aus Alkohol vom Schmelzp. 92—93°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin. CrO_3 oxydiert zu Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ (Schmelzp. 60°).

$(C_{31}H_{61}O_3)_2Ca$. — $(C_{31}H_{61}O_3)_2Ba$.

Äthylester $C_{31}H_{61}O_2OC_2H_5$. Schmelzp. 70°[4]).

Cocerylester $C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$ kommt in der Cochenille vor. Glänzende, dünne Blättchen aus Benzol vom Schmelzp. 106°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Äther, sehr schwer löslich in kaltem Benzol oder Eisessig.

Gallaktinsäure.

Mol.-Gewicht 322,10.

Zusammensetzung: 52,16% C, 3,14% H, 44,70% O.

$C_{14}H_{10}O_9$.

Bildung: Aus Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$ durch Kupferoxyd und Alkali[5]).

Darstellung: Milchzucker wird mit Kupfersulfat und Natronlauge gekocht, das Filtrat mit H_2SO_4 neutralisiert und nach Entfernung der Schwefelsäure mittels Bariumacetat mit Bleiacetat gefällt, das gewaschene Bleisalz wird dann durch H_2S zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelber Sirup, löslich in H_2O oder Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Baryt nicht gefällt, wohl aber durch Kalkwasser, Bleizucker oder Ferriacetat.

$C_{14}H_6O_9Ca_2 + 3\,H_2O$. — $C_{14}H_6O_9Hg_2 + 3\,H_2O$, aus der Säure und $Hg(NO_3)_2$. — $C_{14}H_6O_9Pb_2 + 6\,H_2O$.

Lanocerinsäure.

Mol.-Gewicht 484,60.

Zusammensetzung: 74,29% C, 12,50% H, 13,21% O.

$C_{30}H_{60}O_4$.

Vorkommen: Im Wollfett der Schafe an Alkohol gebunden[6]).

[1]) C. Liebermann u. Voswinckel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3344 [1904].
[2]) C. Liebermann u. Lindenbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2910 [1902].
[3]) C. Liebermann u. Voswinckel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1741 [1897].
[4]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1980 [1885].
[5]) Boedeker u. Struckmann, Annalen d. Chemie **100**, 267 [1856].
[6]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3133 [1895]; **29**, 1474 [1896].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 104—105°, in das Anhydrid bei 110—115° übergehend. Schwer löslich in Äther und Benzol. Das Anhydrid entsteht auch beim Kochen mit säurehaltigem H_2O.

Anhydrid $C_{30}H_{58}O_3$. Schmelzp. 86°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Lanopalminsäure.

Vorkommen: Im Wollfett der Schafe an Alkohole gebunden[1]).

Darstellung: Aus dem alkohollöslichen Anteil der Kaliseife des Wollschweißes über das Calcium- und Magnesiumsalz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 87—88°. Unlöslich in H_2O oder Alkali, löslich in organischen Solvenzien. Die geschmolzene Säure emulgiert sich mit H_2O. Das neutrale Kaliumsalz ist nur in der Wärme beständig.

II. Säuren aus pflanzlichen Stoffen.

Adhatodinsäure.

Vorkommen: In den Blättern der Justicia Adhatoda[2]).

Äscinsäure.

Mol.-Gewicht 520,40.

Zusammensetzung: 55,34% C, 7,76% H, 36,90% O.

$$C_{24}H_{40}O_{12}.$$

Vorkommen: In den Kotyledonen, den reifen Samen der Roßkastanien.

Bildung: Beim Kochen von Argyräscin $C_{27}H_{42}O_{12}$ mit KOH neben Propionsäure und beim Kochen von Aphrodäscin $C_{52}H_{82}O_{23}$ mit KOH neben Buttersäure[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelatinöse Masse, die zum Teil beim Kochen mit abs. Alkohol krystallinisch wird. Zerfällt durch HCl in Glucose und Teläscin $C_{18}H_{30}O_7$.

$C_{24}H_{39}KO_{12} + C_{24}H_{40}O_{12}$. Nadeln. Schwer löslich in H_2O.

Alantolacton, Helenin.

Mol.-Gewicht 232,2.

Zusammensetzung: 77,52% C, 8,70% H, 13,78% O.

$$C_{15}H_{20}O_2.$$

Vorkommen: In der Wurzel von Inula Helenium[4]).

Darstellung: Die Wurzel wird im Dampfstrom destilliert und das Destillat im Vakuum fraktioniert[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 76°. Siedep.$_{10}$ = 192°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Absorbiert Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Bei Destillation mit Zinkstaub entstehen Naphtalin und andere Kohlenwasserstoffe. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge entsteht Alantolsäure $OH \cdot C_{14}H_{20} \cdot COOH$.

Derivate: **Amid** $C_{15}H_{23}O_2N = OH \cdot C_{14}H_{20} \cdot CONH_2$. Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Alantolacton[6]). Schmelzp. 194—195° unter Zersetzung.

[1]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2891 [1896]; **31**, 71 [1898].

[2]) Hooper, Pharmaceut. Journ. and Transact. [3] **18**, 841 [1888].

[3]) Rochleder, Jahresber. d. Chemie **1862**, 489; **1867**, 751.

[4]) Gerhardt, Annalen d. Chemie **34**, 192 [1840]; **52**, 389 [1844]. — Kallen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1507 [1873]. — Lehmann, Archiv d. Pharmazie **222**, 699 [1884]. — Bredt u. Posth, Annalen d. Chemie **285**, 349 [1895].

[5]) Gildemeister, Annalen d. Chemie **285**, 356 [1895].

[6]) Kallen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 155 [1876].

Dihydroalantolacton $C_{15}H_{22}O_2$. Beim Behandeln des Lactons mit Natriumamalgam. Schmelzp. 123°. Siedep.$_{13}$ = 195°.

Alantolactonhydrochlorid $C_{15}H_{21}O_2Cl$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Anhydrids. Schmelzp. 117°.

Dihydroalantolactonhydrochlorid $C_{15}H_{23}O_2Cl$. Beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Dihydroalantolacton und abs. Alkohol. Schmelzp. 120° unter Zersetzung.

Amygdalinsäure.

Mol.-Gewicht 476,28.

Zusammensetzung: 50,39% C, 5,94% H, 43,67% O.

$$C_{20}H_{28}O_{13} = (OH)_7 \cdot C_{12}H_{14}O_4C_7H_6 \cdot COOH.$$

Bildung: Aus Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3\,H_2O$ durch Kochen mit Barytwasser[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hygroskopische Krystalle[2]), unlöslich in Alkohol oder Äther. $[\alpha]_D = -39{,}86°$ (c = 27,78). Drehungsvermögen der Salze[3]). Fraktionierte Hydrolyse der Amygdalinsäure[4]). Einwirkung von Braunstein und H_2SO_4 liefert Benzaldehyd, Ameisensäure und CO_2. Die Salze sind meist gummiartig. — $C_{20}H_{26}BaO_{13}$.

Tetracetylamygdalinsäure $C_{20}H_{24}(CH_3CO)_4O_{13} + H_2O$. Aus Amygdalinsäure durch Essigsäureanhydrid bei 70—80°. Blättchen, löslich in Alkohol oder Äther, in H_2O schwer löslich.

Heptacetylamygdalinsäure $C_{20}H_{21}(CH_3CO)_7O_{13}$. Entsteht durch Kochen von Amygdalinsäure mit Essigsäureanhydrid. In Äther oder heißem Alkohol lösliches Pulver, in H_2O unlöslich.

Anacardsäure.

Mol.-Gewicht 344,32.

Zusammensetzung: 76,67% C, 9,39% H, 13,94% O.

$$C_{22}H_{32}O_3.$$

Vorkommen: In den Früchten von Anacardium occidentale L.[5]).

Darstellung: Die ätherischen Auszüge der von den Kernen befreiten Nüsse werden verdunstet, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit frischem Bleioxydhydrat gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 26°. Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Liefert mit Salpetersäure Korksäure.

$C_{22}H_{30}MgO_3 + H_2O$. — $C_{22}H_{30}CaO_3 + H_2O$. — $C_{22}H_{31}AgO_3$.

Methylester $C_{23}H_{34}O_3 = OH \cdot C_{22}H_{30}O \cdot OCH_3$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Flüssig, nicht destillierbar.

Anagyrsäure.

Vorkommen: Im Samen von Anagyris foetida[6]).

Darstellung: Aus dem ätherischen Auszug der Samen.

Aristotelsäure.

Vorkommen: In den Früchten von Aristotelia Maqui L'Hér[7]).

[1]) Liebig u. Wöhler, Annalen d. Chemie **22**, 11 [1837].
[2]) Schiff, Annalen d. Chemie **154**, 348 [1870]
[3]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2702 [1899].
[4]) Dakin, Proc. Chem. Soc. London **20**, 700 [1904].
[5]) Staedeler, Annalen d. Chemie **63**, 137 [1847]. — Ruhemann u. Skinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1861 [1887].
[6]) Reale, Gazzetta chimica ital. **17**, 325 [1887].
[7]) Mourgues, Justs botan. Jahresber. **1895**, II, 376.

Aromadendrinsäure.

Mol.-Gewicht 152,12.

Zusammensetzung: 71,00% C, 7,96% H, 21,04% O.

$C_9H_{12}O_2$.

Bildung: Aus dem Aldehyd Aromadendral $C_9H_{12}O$, gewonnen aus den über 190° siedenden Teilen von Eucalyptus salubris, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 137—138° (bei 105—110° getrocknet). Löslich in heißem H_2O, in Alkohol oder Äther. Leicht oxydierbar durch $KMnO_4$; nimmt Brom auf. Ungesättigte, einbasische Säure.

Boheasäure.

Vorkommen: Im schwarzen Tee (Thea bohea) in geringer Menge (0,2%)[2]).

Darstellung: Der Tee wird mehrfach mit H_2O ausgekocht (25 T. H_2O), die heiße Lösung mit Bleizucker gefällt und aus der nach 24stündigem Stehen filtrierten Flüssigkeit mit NH_3 und Bleizucker boheasaures Blei gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, zerfließliche Masse vom Schmelzp. 100°. In H_2O oder Alkohol leicht löslich.

$C_7H_8BaO_6 + H_2O$, aus der Lösung der Säure durch Barytwasser und Alkohol gefällt.

$C_7H_8PbO_6 + H_2O$, aus der Säure und alkoholischem Bleizucker.

$C_7H_8PbO_6 + PbO$, aus der Säure und ammoniakalischem Bleizucker.

Caparrapinsäure.

Mol.-Gewicht 254,26.

Zusammensetzung: 70,79% C, 10,33% H, 18,88% O.

$C_{15}H_{25}O_3$.

Vorkommen: Im Caparrapiöl[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 84,5°. $[\alpha]_D = 3°$ (in Alkohol). Schwer löslich in H_2O. FCl_3 fällt einen gelblichen Niederschlag. — Na- und NH_4-Salz sind wasserlöslich. — $(C_{15}H_{25}O_3)_2Ca + 5\,H_2O$. Nadeln, in H_2O wenig löslich, löslich in heißem Alkohol. — $C_{15}H_{25}AgO_3$. Blättchen vom Schmelzp. 170°.

Capsuläscinsäure.

Mol.-Gewicht 296,12.

Zusammensetzung: 52,68% C, 4,09% H, 43,23% O.

$C_{13}H_{12}O_8$.

Vorkommen: In den Fruchtschalen der Roßkastanien[4]).

Darstellung: Die Fruchtschalen werden mit Alkohol ausgekocht und, nachdem das Filtrat abdestilliert, die wässerige Lösung des Rückstandes mit Bleizucker gefällt. Das mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschene Salz wird dann durch H_2S zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle, die unzersetzt sublimieren und mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung geben.

Ceropinsäure.

Mol.-Gewicht 580,68.

Zusammensetzung: 74,40% C, 11,83% H, 13,77% O.

$C_{36}H_{68}O_5$ (?).

Vorkommen: In den Nadeln von Pinus sylvestris[5]).

[1]) Baker u. Smith, Pharmac. Journ. [4] **21**, 356 [1905].
[2]) Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **63**, 202 [1847].
[3]) Tapia, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 640 [1898].
[4]) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 83.
[5]) Kawalier, Jahresber. d. Chemie **1853**, 570.

Darstellung: Die Nadeln werden mit 40 proz. Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit H_2O versetzt. Das ausgefällte Harz wird in 40 proz. Alkohol gelöst und die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Krystalle. — $C_{36}H_{66}BaO_5 + H_2O$, durch Fällen der heißen, alkoholischen Lösung der Säure mit Bariumacetat.

Chekensäure.

Mol.-Gewicht 203,11.

Zusammensetzung: 70,90% C, 5,47% H, 23,63% O.

$C_{12}H_{11}O_3$.

Vorkommen: In den Blättern von Myrtus Cheken[1]).

Darstellung: Aus dem heißen alkoholischen Extrakt der vom ätherischen Öl befreiten Blätter.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 224—225°, gelbe Krystalle, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Sublimierbar. Mit Brom entstehen 2 Derivate (Schmelzp. 165° und 195°). Bildet 2 Acetylderivate.

Chinovasäure.

$C_{24}H_{38}O_4$ oder $C_{32}H_{48}O_6$ (?).

Vorkommen: In der Wurzel von Potentilla Tormentilla, in Cinchonaarten[2]).

Bildung: Chinovin wird in alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder Natriumamalgam behandelt, wobei Chinovasäure entsteht[3]).

Darstellung: Aus Chinovin durch konz. Salzsäure (Liebermann und Giesel).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sandiges Pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Fällt aus alkalischer Lösung mit Säure gallertig; der Niederschlag krystallisiert aus Äther. Die gelatinöse Modifikation geht beim Stehen oder beim Kochen über in die pulverige, unlösliche. $[\alpha]_D = +87$—88° in Kalilauge[4]). Lösung in Essigsäureanhydrid gibt mit konz. H_2SO_4 intensiv rote Färbung. In Lösung von konz. H_2SO_4 entstehen Novasäure und Apochinovasäure neben Kohlenoxyd. — $C_{32}H_{46}K_2O_6$.

Diäthylester $C_{36}H_{56}O_6 = C_{32}H_{46}O_6(C_2H_5)_2$. Aus dem Kaliumsalz der Säure und Äthyljodid[5]). Krystalle. Schmelzp. 127—130°.

Brenzchinovasäure $C_{31}H_{48}O_4$ (?). Chinovasäure wird bei 10—20 mm Druck geschmolzen, in Äther gelöst, mit Kalilauge behandelt und das Kalisalz mit Salzsäure zerlegt (Liebermann und Giesel). Schmelzp. gegen 216°. Unzersetzt flüchtig. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Die alkalische Lösung dreht links. $C_{31}H_{47}KO_4$.

Columbosäure.

Mol.-Gewicht 370,22.

Zusammensetzung: 68,07% C, 6,00% H, 25,93% O.

$C_{21}H_{22}O_6$.

Vorkommen: In der Wurzel von Jatrorrhiza Colombo[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Mit Bleizucker fällt ein gelber Niederschlag.

---

[1]) F. Weiß, Pharmaceut. Journ. and Transact. [3] **18**, 1051 [1888].

[2]) Rembold, Annalen d. Chemie **145**, 6 [1868]. — Pelletier u. Caventou, Journ. de Pharm. et de Chim. [2] **7**, 112 [1821]. — Wöhler u. Schnedermann, Journ. f. prakt. Chemie **31**, 327 [1843]. — Liebermann u. Giesel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 926 [1883]; **17**, 868 [1884]. — E. Fischer u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2415 [1893].

[3]) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 537.

[4]) Oudemans, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 163 [1883].

[5]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 869 [1884].

[6]) Boedeker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 47 [1849]. — Hilger, Zeitung d. allgem. österr. Apoth.-Vereins **30**, Nr. 1 [1896]. — Duquesnel, Repet. Pharm. **1896**, 113.

Corticinsäure.

Mol.-Gewicht 250,10.

Zusammensetzung: 57,57% C, 4,04% H, 38,39% O.

$C_{12}H_{10}O_6$.

Vorkommen: Im Kork[1]).

Darstellung: Kork wird mit 95proz. Alkohol ausgekocht, beim Verdunsten des alkoholischen Filtrates scheidet sich Phellylalkohol $C_{17}H_{28}O$ und Dekakylsäure $C_{10}H_{18}O_2$ zuerst ab, aus dem Trockenrückstand wird die Corticinsäure durch heißes H_2O gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zimtfarbenes, amorphes Pulver; schwer löslich in heißem H_2O, löslich in Alkali mit tiefroter Farbe.

Crescentiasäure.

Vorkommen: Im Fruchtfleische der Crescentia Cujete[2]).

Cubebensäure.

$C_{28}H_{30}O_7 \cdot H_2O$ [3]) oder $C_{13}H_{14}O_7$ (zweibasisch)[4]).

Vorkommen: Findet sich in einer Menge von 1,7% in den Cubeben[5]).

Darstellung: Das vom flüchtigen Öle befreite ätherische Extrakt der Cubeben wird in verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Kali gelöst, die Lösung wird mit Bariumchlorid gefällt, der Niederschlag wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und durch Schwefelsäure zerlegt.

Physiologische Eigenschaften: Die Cubebensäure ist der wirksamste Bestandteil der Cubeben. Bei Gesunden erzeugt sie häufiges Aufstoßen, Blähungen, Wärmegefühl, geringe Zunahme der Pulsfrequenz sowie Erhöhung der Körpertemperatur. Der Urin wird unter Harnzwang und Brennen entleert. Die Cubebensäure findet sich, wenn auch in geringer Menge, im Harn und Kot wieder. Durch Cubebensäure wird die Harnsäureausscheidung stark vermehrt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, amorphe, harzartige Masse, bei 56° schmelzend. An der Luft bräunt sie sich. Fast geschmacklos, von wenig saurer Reaktion. Unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ammoniak und Kalilauge. Sie bildet amorphe Salze, von denen die der Alkalimetalle in Wasser löslich sind. Nach Schulze[3]) kann das Natriumsalz der Cubebensäure in Krystallen erhalten werden. Die in Wasser nicht löslichen Salze der Erdalkalimetalle und schweren Metalle entsprechen der Formel $C_{13}H_{12}M_2O_7$. Durch konz. Schwefelsäure wird Cubebensäure mit carmoisinroter Farbe gelöst; durch Zusatz von Kaliumchromat geht die Farbe in Grün über.

Cyclopsäure.

Vorkommen: In den Blättern von Cyclopia Vogelii, einem Teesurrogat[6]).

Darstellung: Die Säure wird durch H_2O ausgezogen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Pulver. Die Sodalösung fluoresziert.

Drimyssäure.

Vorkommen: In der Rinde von Drimys granatensis[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erdfarbige, pulverige Masse, leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther und Wasser. Gibt mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, mit $FeCl_3$ keine Färbung.

[1]) Siewert, Jahresber. d. Chemie **1868**, 805.
[2]) Th. Peckolt, Pharmaz. Rundschau **1884**, 166.
[3]) Schulze, Liebigs Jahresber. **1873**, 863.
[4]) Schmidt, Liebigs Jahresber. **1870**, 881.
[5]) Bernatzki, Liebigs Jahresber. **1864**, 411.
[6]) Church, Bulletin de la Soc. chim. **15**, 136 [1871].
[7]) O. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 273 [1895].

Eriodictyonsäure.

Mol.-Gewicht 266,18.
Zusammensetzung: 63,11% C, 6,83% H, 30,06% O.

$C_{14}H_{18}O_5$.

Vorkommen: Im Alkoholextrakt von Eriodictyon[1]).

Eudesmiasäure.

Mol.-Gewicht 218,18.
Zusammensetzung: 77,00% C, 8,33% H, 14,67% O.

$C_{14}H_{18}O_2$.

Vorkommen: Im Öl von Eucalyptus aggregata[2]).
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 160°, rhombische Prismen aus Alkohol, gibt mit Brom eine Verbindung vom Schmelzp. 102—103°.

Globulariasäure.

Mol.-Gewicht 456,32.
Zusammensetzung: 68,38% C, 7,08% H, 24,54% O.

$C_{26}H_{32}O_7$.

Vorkommen: In den Blättern von Globularia Alypum[3]).
Darstellung: Die Blätter werden mit Alkohol und Äther extrahiert. Der mit Hilfe von Magnesiumoxyd in ein feines Pulver verwandelte ätherische Extrakt wird mit H_2O erschöpft, der Auszug mit H_2SO_4 angesäuert und der Niederschlag in abs. Alkohol gelöst. Die Säure scheidet sich dann aus[3]).
Physikalische und chemische Eigenschaften: Fünfseitige Prismen vom Schmelzp. 228 bis 230° unter Gasentwicklung. Optisch inaktiv. Löslich in Alkohol oder Äther, unlöslich in H_2O, löslich ferner in Alkalien, Ammoniak oder Alkalicarbonaten. Entfärbt $KMnO_4$-Lösung; absorbiert Brom in Eisessiglösung; reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze schwach. Zweibasische Säure, die keine Methoxylgruppe enthält.

Hesperinsäure.

Mol.-Gewicht 404,28.
Zusammensetzung: 65,30% C, 7,00% H, 27,70% O.

$C_{22}H_{28}O_7$.

Vorkommen: In den Pomeranzenschalen[4]).
Darstellung: Man extrahiert die Schalen mit Alkohol bei ca. 60°, behandelt den Rückstand des eingedampften Filtrats mit Chloroform, verdampft diesen und wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, lanzenförmige Krystalle; nicht flüchtig und geschmacklos. In kaltem Alkohol wenig, in H_2O oder Äther unlöslich. In Chloroform (1 : 60) oder heißem Alkohol (1 : 100) löslich. — Die Alkalisalze sind amorph und in H_2O löslich; sie werden durch CO_2 zerlegt. — $(C_{22}H_{27}O_7)_2Ca$.

---

[1]) A. Quirini, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **26**, 159 [1888].
[2]) Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of New South Wales **33**, 86 [1899]; **34**, 72 [1900].
[3]) Tiemann, Archiv d. Pharmazie **241**, 289 [1903].
[4]) Tauret, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 500 [1886].

Ipecacuanhasäure.

Mol.-Gewicht 298,18.

Zusammensetzung: 56,34% C, 6,10% H, 37,56% O.

$C_{14}H_{18}O_7$ (?).

Vorkommen: In der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha[1]), und zwar in den Rindenteilen mehr als in den Gefäßteilen.

Darstellung: Die Wurzel wird mit Alkohol (spez. Gew. 0,84) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt. Der abermals mit Bleiessig unter Zusatz von etwas Ammoniak gefällte Niederschlag wird in Äther suspendiert und durch H_2S zerlegt.

Physiologische Eigenschaften: Durch die Haut resorbierte Ipecacuanhasäure wird im Harn (Hund oder Frosch) als solche ausgeschieden[2]). Sie wandelt das Oxyhämoglobin in Methämoglobin um, eine Wirkung ihrer sauren Eigenschaften. Sie ist von antidysenterischer Wirkung (Kimura).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sie bildet ein amorphes, rötlichbraunes Pulver. Löslich in H_2O, Alkohol oder Äther. Sie gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak violettschwarz wird. Sie unterscheidet sich von den Gerbsäuren dadurch, daß sie keine Fällungen in Gelatine-, Agar-Agar- oder Blutlösungen hervorruft. Sie reduziert Silber- oder Quecksilbersalze. Durch Ammonsulfat ist sie aus wässeriger Lösung fällbar[3]), durch Bleiessig gleichfalls, nicht aber durch Bleizucker. — $C_{14}H_{16}PbO_7 + H_2O$.

Isoalantolacton.

Mol.-Gewicht 232,2.

Zusammensetzung: 77,52% C, 8,70% H, 13,78% O.

$C_{15}H_{20}O_2$.

Vorkommen: In Inula Helenium[4]), neben Alantolacton.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen. Schmelzp. 115°. Leicht löslich in abs. Alkohol, Benzol; schwer löslich in 90proz. Alkohol. Addiert in ätherischer Lösung 1 Mol. Salzsäure, in alkoholischer Lösung 2 Mol. Salzsäure. Kochen mit Ätzlaugen wandelt um in Isolantolsäure.

Derivate: **Amid** $C_{15}H_{23}O_2N = OH \cdot C_{14}H_{20} \cdot CONH_2$. Aus dem Lacton mit alkoholischem Ammoniak. Schmelzp. 237—239°.

Hydroisoalantolacton $C_{15}H_{22}O_2$. Aus dem Isoalantolacton mit Natriumamalgam. Schmelzp. 166°. Gibt mit Natronlauge die Hydroisoalantolsäure (Schmelzp. 122—123°).

Japansäure.

Mol.-Gewicht 370,42.

Zusammensetzung: 71,27% C, 11,45% H, 17,28% O.

$C_{20}H_{40}(COOH)_2$ (?).

Vorkommen: Als Glycerid im Japanwachs neben Palmitinsäure[5]).

Darstellung: Wird von der Palmitinsäure über ihr in Alkohol schwer lösliches Kalisalz oder durch Vakuumdestillation oder durch Magnesiumacetat in Alkohol getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Blätter aus Alkohol oder Chloroform vom Schmelzp. 117,7—117,9°. Wenig löslich in Solvenzien. Ist schwerer als H_2O. Mit Jodlösung reagiert die Säure nicht. Bildet bei 200° unter H_2O- und CO_2-Verlust ein Keton $C_{21}H_{40}O$ vom Schmelzp. 82—83°. Nadeln aus Alkohol.

[1]) Willigk, Jahresber. d. Chemie **1850**, 390. — Kimura, Biochem. Centralbl. **1903**, Ref. 1247.

[2]) Tokuye Imara, Archiv. internat. de Pharmacol. et de Therapie **11**, 405 [1903].

[3]) Kobert, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904.

[4]) Spring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 775 [1901]. — Kallen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1506 [1873]; Annalen d. Chemie **285**, 357 Anm. [1895].

[5]) Geitel u. v. D. Want, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 153 [1900].

Kaffeëlsäure.

Vorkommen: Im Kaffee[1]).

Laminariasäure.

Mol.-Gewicht 338,18.
Zusammensetzung: 42,58% C, 5,38% H, 52,04% O.

$C_{12}H_{18}O_{11}$.

Vorkommen: In der Alge Laminaria stenophylla Hervey.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Kolloid, sehr stark quellbar[2]).

Larixinsäure.

Mol.-Gewicht $C_6H_6O_3$: 126,06.
Zusammensetzung: 57,11% C, 4,81% H, 38,08% O.
Mol.-Gewicht $C_{10}H_{10}O_5$: 210,10.
Zusammensetzung: 57,11% C, 4,81% H, 38,08% O.

$C_6H_6O_3$ oder $C_{10}H_{10}O_5$.

Vorkommen: In der Rinde der dünnen Zweige von Pinus Larix (Lärchenbaum), und zwar von Bäumen, die 20—30 Jahre alt sind[3]).

Darstellung: Der wässerige Extrakt der zerkleinerten, wiederholt mit 80° heißem Wasser behandelten Rinde wird bei 80° eingedampft, mit Wasserdampf destilliert und die dann aus dem bei 80° konz. Destillate gewonnenen Krystalle durch Sublimation gereinigt[4]). Oder der wässerige Auszug wird mit Chloroform ausgeschüttelt[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Identisch mit Maltol $C_6H_6O_3$ (?)[5]). Glänzende, monokline Krystalle vom Schmelzp. 153°; 159°. Sublimieren bei 93°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser (bei 15° 1 : 88), in Alkohol, weniger in Äther und heißem H_2O. Eine Eisenchloridlösung wird purpurn gefärbt durch die Säure; ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, Fehlingsche Lösung dagegen nicht. Sie ist eine schwache Säure. — Das Ammoniumsalz verliert beim Eindunsten über Schwefelsäure alles Ammoniak; das Bariumsalz, ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag, wird durch CO_2 vollständig zerlegt.

Leptotrichumsäure.

Vorkommen: In den Blättern von Leptotrichum glaucescens[6]).

Luteinsäure.

Mol.-Gewicht 452,20.
Zusammensetzung: 53,07% C, 4,47% H, 42,46% O.

$C_{20}H_{26}O_{12}$ (?).

Vorkommen: In den Blüten von Euphorbia cyparissias L.[7]).

Darstellung: Die Blüten werden mit 60proz. Alkohol ausgezogen, dieser zum größten Teil abdestilliert, die zurückbleibende Lösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Die Säure wird mit Äther gewaschen und einige Male aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 273—274°. Sublimieren bei 220° in gelben Flocken. Löslich in abs. Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in H_2O. Reduziert Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Queck-

---

[1]) Mulder u. Vlaanderen, Jahresber. d. Chemie **1858**, 262.
[2]) Schmiedeberg, Tageblatt der Naturforscher-Versammlung **1885**, 231. — Stanford, Chem. News **47**, 254 [1883]; Journ. Chem. Soc. **1886**, 218.
[3]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **123**, 191 [1862].
[4]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **123**, 191 [1862].
[5]) Peratoner u. Tamburello, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3407 [1903].
[6]) Aman, Apoth.-Ztg. **4**, 763 [1889].
[7]) Köhn, Jahresber. d. Chemie **1870**, 872.

silberoxydullösung. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die Kalischmelze liefert Protocatechusäure. Durch HNO_3 entstehen zwei Carboxylgruppen. Verdünnte H_2SO_4 verändert selbst beim Kochen die Säure nicht.

Marrubiinsäure.

Mol.-Gewicht 362,30.

Zusammensetzung: 69,56% C, 8,36% H, 22,08% O.

$$C_{21}H_{30}O_5 = C_{20}H_{28}O_2 \cdot (OH) \cdot COOH\ ^1).$$

Bildung: Aus dem Andorn (Marrubium vulgare L.); aus dem Bitterstoff Marrubiin durch Kochen mit 10proz. alkoholischer Kalilauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, seidenglänzende Nadeln aus heißem Alkohol unter allmählichem Zusatz von H_2O. Schmelzp. 173—174°. Löslich in Alkohol, in Pyridin, wenig in Äther oder Benzol. $[\alpha]_D = +7{,}86°$ bei 21,5° (für Aceton c = 2,5436). Reduziert Fehlingsche Lösung oder ammoniakalische Silberlösung; gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. Beim Erhitzen auf 190—200° unter 15 mm Druck entsteht Marrubiin, ebenfalls beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink auf 50° oder mit alkoholischer HCl. Die Säure ist von bitterem Geschmack.

$[C_{20}H_{28}O_2(OH)CO_2]_2Ba$. Löslich in H_2O oder Alkohol.

Äthylester $C_{20}H_{28}O_2(OH)CO_2C_2H_5$. Säulen aus Alkohol + H_2O vom Schmelzp. 87°. Löslich in Alkohol, Äther, wenig in Petroläther. Geht beim Erhitzen auf 100° unter 28 mm Druck in Marrubiin über. Geschmacklos. Bildet ein Acetylderivat.

Myriogynesäure.

Vorkommen: Im wässerigen Extrakt von Myriogyne minuta[2]).

Myrrholsäure.

Mol.-Gewicht 306,22.

Zusammensetzung: 66,62% C, 7,26% H, 26,12% O.

$$C_{17}H_{22}O_5.$$

Bildung: Aus dem ätherischen Öl von Myrrha electa[3]).

Darstellung: Das von Säuren, Phenolen und Aldehyden befreite Öl liefert durch Verseifung mit 10proz. alkoholischer KOH ein Säuregemisch, durch dessen Ätherextraktion die Myrrholsäure gewonnen wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Einbasische Säure (ohne Phenolcharakter) vom Schmelzp. 236°. Kleine, gelbe Krystalle aus Benzoläther. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

$(C_{17}H_{21}O_5)_2Pb$. — $(C_{17}H_{21}O_5)_2Cu$. — $C_{17}H_{21}AgO_5$.

Onocerinsäure.

Mol.-Gewicht 334,3.

Zusammensetzung: 71,79% C, 9,06% H, 19,15% O.

$$C_{20}H_{30}O_4.$$

Bildung: Aus Onocerin (Onocol) $C_{26}H_{44}O_2$, der wachsartigen Substanz der Ononiswurzel, durch Oxydation mittels Chromsäure[4]) oder $KMnO_4$[5]).

Darstellung: Man oxydiert die in kaltem Eisessig suspendierte Säure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, weiße Substanz vom Schmelzp. 70—80°; nachdem mit heißem H_2O behandelt, vom Schmelzp. 108—120°. In H_2O unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol, Soda löslich. Wird durch Zerreiben stark elektrisch. Einbasische Säure. — $C_{20}H_{29}AgO_4$.

[1]) Gordin, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 265 [1908].
[2]) F. v. Müller u. Rummel, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **16**, 489 [1878].
[3]) v. Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **245**, 427 [1907].
[4]) v. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **27**, 181 [1906].
[5]) v. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 1385 [1907].

Methylester $C_{21}H_{32}O_4$ (?). Durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Säurelösung. Amorpher Niederschlag aus Eisessig oder Alkohol durch H_2O + HCl. Zersetzungsp. 74—80°[1]).

Dinitroonocerinsäure $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_4$. Amorphe, gelbe Masse; aus Onocerin durch rauchende HNO_3[2]). Zersetzt sich stürmisch bei 184°. Wenig löslich in heißem H_2O.

Trinitroonocerinsäure $C_{20}H_{27}(NO_2)_3O_4$. Aus Dinitrosäure durch konz. HNO_3. Gelbes Pulver vom Zersetzungsp. 210—220°.

Anhydroonocerinsäure $C_{40}H_{58}O_7$. Aus Onocerinsäure durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat[1]). Zerfließliche Flocken. Unlöslich in H_2O, löslich in organischen Solventien.

Pseudoonocerinsäure $C_{20}H_{30}O_4$. Aus Onocerinsäure durch heißen Eisessig[2]). Erweicht bei 80°; in Soda unvollkommen löslich.

Opheliasäure.

Mol.-Gewicht 336,20.

Zusammensetzung: 46,40% C, 6,00% H, 47,60% O.

$$C_{13}H_{20}O_{10}.$$

Vorkommen: Im Kraute von Ophelia chirata[3]).

Bildung: Das Glucosid Chiratin $C_{26}H_{48}O_{15}$ zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter HCl in Opheliasäure und Chiratogenin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbbrauner Sirup, der in Alkohol oder Äther löslich und in der Wärme ammoniakalische Silberlösung oder Fehlingsche Lösung reduziert.

Oxycerotinsäure.

Mol.-Gewicht 426,54.

Zusammensetzung: 75,96% C, 12,79% H, 11,25% O.

$$C_{27}H_{54}O_3.$$

Vorkommen: In den Cocablättern an Alkohole gebunden[4]).

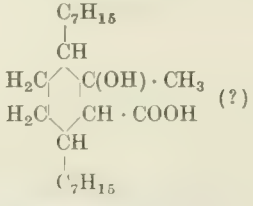
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schuppen aus Alkohol vom Schmelzp. 82°. Schwer löslich in Äther. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Cerotolsäure $C_{27}H_{52}O_2$.

Phellonsäure.

Mol.-Gewicht 355,43.

Zusammensetzung: 74,28% C, 12,22% H, 13,50% O.

$$C_{22}H_{43}O_3.$$



(?)

Vorkommen: Im Chloroformauszug des Korkes (8%)[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 95—96°, rotviolett. Einbasisch, geht bei 170—180° in ihr Anhydrid über. Jod gibt bei Gegenwart von Alkohol und Schwefelsäure eine violette Lösung.

---

[1]) v. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **28**, 1385 [1907].
[2]) v. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **27**, 181 [1906].
[3]) Höhn, Jahresber. d. Chemie **1869**, 771.
[4]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 222 [1880].
[5]) Kügler, Diss. Straßburg 1884; Archiv d. Pharmazie **222**, 217 [1884]. — Heintz, Journ. f. prakt. Chemie **66**, 7 [1885]. — M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **25**, 277, 302 [1904].

Phaseolunatinsäure.

Mol.-Gewicht 246,18.
Zusammensetzung: 48,75% C, 7,38% H, 43,87% O.

$C_{10}H_{18}O_8$.

Bildung: Durch Verseifung des Phaseolunatins aus den Samen von Phaseolus lunatus[1]).

Phloionsäure.

Mol.-Gewicht 217,21.
Zusammensetzung: 60,77% C, 9,76% H, 29,47% O.

$C_{11}H_{21}O_4(C_{22}H_{40}O_7)$

Vorkommen: Im Kork[2]).
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 120—121°.

Phytolaccasäure.

Vorkommen: In den Beeren von Phytolacca Kaempferi, decandra[3]).

Pipitzahoinsäure, Perezon.

Mol.-Gewicht 248,20.
Zusammensetzung: 72,52% C, 8,14% H, 19,34% O.

$C_{15}H_{20}O_3$.

Vorkommen: In der Wurzel von Dumerilia Humboldtia (Radix pereziae)[4]).
Darstellung: Durch Extraktion der Wurzel mit Alkohol[5]).
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 103—104°. Goldgelbe Blättchen[5]). Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Sublimiert unzersetzt, mit Wasserdampf flüchtig. Durch schweflige Säure entstehen Reduktionsprodukte. Addiert Brom zu einem unbeständigen Produkt. Verbindet sich mit Basen. Die alkalischen Lösungen sind intensiv purpurn. Keine echte Säure, sondern ein durch die Gruppe C_9H_{17} substituiertes Chinon mit einer Hydroxylgruppe im Kern.
Derivate: $Ba \cdot (C_{15}H_{19}O_3)_2$. Wenig löslich in Wasser, purpurfarbig[4]). $Cu(C_{15}H_{19}O_3)_2$. Kohlensäure scheidet aus den Alkalisalzen die freie Säure ab.
Äthylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$. Aus dem Silbersalz und Bromäthyl[6]). Schmelzp. 141°.
Acetylderivat $C_{17}H_{22}O_4 = CH_3CO \cdot OC_{15}H_{19}O_2$. Aus der Säure und Essigsäureanhydrid bei 100°[6]). Schmelzp. 115°[7]).
Aminopipitzahoinsäure, Perezonoxim $C_{15}H_{21}O_3N = OH \cdot C_{15}H_{19}O_3NH_2$. Aus der Säure und salzsaurem Hydroxylamin[8]). Aus der Anilinpipitzahoinsäure und alkoholischem Ammoniak bei 100°[6]). Schmelzp. 153—154° unter Zersetzen. Sublimiert leicht. Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol mit purpurroter, in Alkalien mit blauer Farbe löslich.
Anilinopipitzahoinsäure, Anilinoperezon $C_{21}H_{25}O_3N = C_{15}H_{19}O_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der Säure in essigsaurer Lösung und überschüssigem Anilin[5])[6])[9]). Schmelzp. 133°. Violette, bei Sublimation stahlblaue Nadeln. Unlöslich in Wasser und Säuren, schwer löslich in Alkalien, leicht in organischen Solventien. Liefert mit Ammoniak bei 100° Anilin und Perezonoxim.
Oxypipitzahoinsäure, Oxperezon $C_{15}H_{20}O_4$. Beim Erwärmen der mit H_2SO_4 angesäuerten alkoholischen Lösung von Anilinopipitzahoinsäure[8]). Schmelzp. 129° (Anschütz

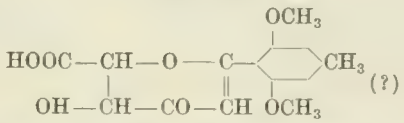
[1]) Dunstan u. Henry, Proc. Roy. Soc. **72**, 285 [1903]. — Treub, Ann. Jard. Buitenzorg **19**, 86 [1904].
[2]) Gilson, La Cellule **6**, 63 [1890]. — Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 690 [1890].
[3]) Terreil, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **91**, 856 [1880].
[4]) Weld, Annalen d. Chemie **95**, 108 [1855]; Jahresber. d. Chemie **1855**, 492.
[5]) Anschütz u. Leather, Annalen d. Chemie **237**, 96 [1887].
[6]) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 938 [1885].
[7]) Hintze, Annalen d. Chemie **237**, 98 [1887].
[8]) Anschütz u. Leather, Annalen d. Chemie **237**, 119 [1887]. — Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 942 [1895].
[9]) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 714 [1885].

und Leather) Schmelzp. 133—134° (Mylius). Rotgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig; löslich in Alkalien mit violetter Farbe; Kohlensäure fällt die Säure aus. Addiert Brom zu einer unbeständigen Verbindung.

Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$. Aus der Oxypipitzahoinsäure bei kurzem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 66—80° [1]). Schmelzp. 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Zinn- und Salzsäure reduziert. Gibt mit Millons Reagens eine granatrote Färbung.

Podophyllsäure.

$C_{15}H_{16}O_7$.



Vorkommen: Im Podophyllotoxin von Rhizomen verschiedener Podophyllumarten [2]).
Darstellung: Durch Kochen des Podophyllotoxins mit Alkalien.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelatinöse Masse.
$Na \cdot C_{15}H_{15}O_7$. Dreht links. $[\alpha]_D = -83{,}8°$.
$Cu \cdot (C_{15}H_{15}O_7)_2$. — $Ag \cdot C_{15}H_{15}O_7$.

Proteasäure.

Mol.-Gewicht 182,10.
Zusammensetzung: 59,31% C, 5,54% H, 35,15% O.

$C_9H_{10}O_4$.

Vorkommen: In Blättern, holzigen Zweigen und Blüten von Protea mellifera (Zuckerbusch) [3]).

Darstellung: Nach Extraktion der Blätter, holzigen Zweige und Blüten mit Äther bleibt beim Verdunsten ein krystallinischer Rückstand, der die Säure an Wasser abgibt. Bindung an Blei und Zersetzung durch Schwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 187 unter Kohlensäureentwicklung. Weiße Krystalle, an der Luft gelber werdend. Leicht löslich in heißem Wasser und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Zusatz von $FeCl_3$ färbt grünlich, dann auf Zusatz von Kaliumbicarbonat stark blauviolett. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, scheidet aus Silbersalpeterlösung Ag ab. Neutralisiert Alkali vollständig. Diese Verbindungen färben sich an der Luft rasch dunkelbraun.
$(C_9H_8O_4Pb)_2 + PbH_2O_2$. — $(C_9H_8O_4Pb)_2 + PbO$ (120° getrocknet).

Quercetinsäure.

Mol.-Gewicht 302,10.
Zusammensetzung: 59,58% C, 3,34% H, 37,08% O.

$C_{15}H_{10}O_7 + 3\,H_2O$.

Bildung: Aus Quercetin $C_{15}H_{10}O_7 + 2\,H_2O$ durch Erhitzen mit Kalihydrat, bis eine in H_2O gelöste Probe sich am Rande purpurn färbt [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, seidenglänzende Nadeln. Löslich in Alkohol oder Äther, wenig in H_2O. Reduziert Silberlösung. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Durch die Kalischmelze entsteht Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2COOH$. Verbindet sich mit Harnstoff. Diacetylquercetinsäure $C_{15}H_8(CH_3CO)_2O_7$. Aus der Säure durch Acetylchlorid [5]). Prismatische Nadeln aus Alkohol. Reduziert Silber- oder Kupfersalze. Gibt geringe Eisenchloridfärbung.

---

[1]) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 944 [1885].
[2]) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 212 [1898].
[3]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 319 [1890].
[4]) Hlasiwetz, Jahresber. d. Chemie **1859**, 525. — Hlasiwetz u. Pfaundler, Jahresber. d. Chemie **1864**, 560.
[5]) Pfaundler, Annalen d. Chemie **119**, 213 [1861].

Säure $C_{16}H_{30}O_3$.

Mol.-Gew. 260,30.

Zusammensetzung: 69,92% C, 11,64% H, 18,44% O.

Vorkommen: In alten Lykopodiumsporen an Glycerin gebunden[1]).

Säure $C_{21}H_{42}O_3$.

Mol.-Gewicht 342,42.

Zusammensetzung: 73,59% C, 12,39% H, 14,02% O.

Vorkommen: Im Carnaubawachs an Alkohole gebunden[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die freie Säure ist nicht existenzfähig, aus der Lösung ihrer Salze fällt durch HCl ihr Anhydrid. — $C_{21}H_{40}PbO_3$, löslich in heißem Eisessig.

Anhydrid $C_{21}H_{40}O_2$. Krystallpulver aus Ligroin vom Schmelzp. 103,5°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Ligroin, in heißem, alkoholischem Kali, dabei in das Salz der Säure $C_{21}H_{42}O_3$ übergehend.

Säure aus Quittensamen.

Vorkommen: Im fetten Öl des Quittensamens meist an Glycerin gebunden[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Öl. Spez. Gewicht 0,8931. An der Luft leicht oxydabel. — Das Silbersalz bildet einen zersetzlichen Niederschlag. $(C_{17}H_{32}OHCO_2)_2Ba$, gelbe Masse aus Äther vom Schmelzp. 79°.

Äthylester $C_{18}H_{32}O_3C_2H_5$. Bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 223—226° bei 7,5 mm. Spez. Gewicht 0,8861.

Solanthsäure.

Mol.-Gewicht 278,10.

Zusammensetzung: 38,84% C, 3,63% H, 57,53% O.

$C_9H_{10}O_{10}$.

Vorkommen: In den Blüten und Stengeln der Sonnenblume (Helianthus annuus), wahrscheinlich als Kalksalz[4]).

Darstellung: Der ausgepreßte Saft der Blume wird mit HCl angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die erhaltene Krystallmasse aus H_2O umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystalle vom Schmelzp. 144°. Unzersetzt destillierbar. Löslich in Alkohol, Äther oder H_2O. Das Kaliumsalz bildet in H_2O lösliche Blättchen oder Tafeln.

Suberinsäure.

Mol.-Gewicht 282,30.

Zusammensetzung: 72,26% C, 10,74% H, 17,00% O.

$C_{17}H_{30}O_3$.

Vorkommen: Im Chloroformauszuge des Korkes[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das amorphe Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

Turmerinsäure.

Mol.-Gewicht 192,16.

Zusammensetzung: 74,94% C, 8,41% H, 16,65% O.

$C_{12}H_{16}O_2$.

Bildung: Aus dem Turmerol $C_{19}H_{28}O$ der Curcumawurzel durch Oxydation mittels $KMnO_4$[6]).

Darstellung: Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird abermals mit Äther ausgeschüttelt und das durch $CaCO_3$ hergestellte Calciumsalz aus H_2O umkrystallisiert.

[1]) Langer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22** [2], 341 [1889].
[2]) Stürcke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 310 [1884].
[3]) Herrmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 364 [1899].
[4]) Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **44**, 638 [1899].
[5]) Gilson, La Cellule **6**, 63 [1890]. — Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 690 [1890].
[6]) Jackson u. Menke, Amer. Chem. Journ. **6**, 81 [1884/85]. — Vgl. dagegen Rupe, Lucksch u. Steinbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2515 [1909].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln vom Schmelzp. 34—45°. Löslich in Alkohol oder Äther, wenig in H_2O. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. $(C_{12}H_{14}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. In Alkohol lösliche Nadeln, in H_2O wenig löslich. Schmelzpunkt bei Siedetemperatur. — Zinksalz, amorph; in heißem H_2O weniger löslich als in kaltem. — $C_{12}H_{15}AgO_2$.

III. Säuren aus anorganischen Stoffen.

Georetinsäure.

Vorkommen: In der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weißenfels[1]).

Darstellung: Die Braunkohle wird mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet; der Rückstand mit 80 proz. Alkohol ausgezogen hinterläßt Leukopetrin $C_{50}H_{84}O_3$ (Nadeln aus abs. Alkohol); aus der alkoholischen Lösung, welche verschiedene Körper enthält, wird Georetinsäure als Bleisalz gefällt durch alkoholische Bleizuckerlösung. Das georetinsaure Blei wird durch Essigsäure zerlegt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. — Das Ammoniumsalz verliert beim Verdampfen alles NH_3.

Graphitsäure.

Mol.-Gewicht 232,04.

Zusammensetzung: 56,89% C, 1,74% H, 41,37% O.

$C_{11}H_4O_6$ (?).

Bildung: Durch Oxydation von Graphit (Ceylon) mittels HNO_3 und $KClO_3$[2]); bei der Elektrolyse von verdünntem HNO_3 oder H_2SO_4 unter Anwendung einer positiven Graphitelektrode[3]).

Darstellung: Aufgeblähter Graphit (Ceylon) wird in eine Mischung von 1 T. roher konz. H_2SO_4 und $^1/_2$ T. konz. HNO_3 (spez. Gew. 1,4) bei 15—17° eingetragen und allmählich unter Rühren Kaliumchlorat hinzugetan; sobald das Produkt rein gelb ist, gießt man in H_2O, wäscht und behandelt den grünen Rückstand in der Wärme mit $KMnO_4$ in verdünnter H_2SO_4, die gelb gewordene Masse wird mit verdünnter HNO_3 und dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Konstitution der Säure ist noch unbekannt, wahrscheinlich ist sie ein Chinonderivat. — Sie ist nicht krystallinisch[5]); in H_2O wenig löslich. Beim Erwärmen der Säure mit H_2SO_4 entstehen bei ca. 160° unter CO_2-Abspaltung Pyrographitsäuren, die durch Oxydation in Pseudographitsäuren übergeführt werden können; letztere liefern mit Zinnchlorür schwarze Reduktionsprodukte[6]). Energische Oxydation liefert Mellitsäure. Beim Erhitzen der Graphitsäure hinterbleibt eine voluminöse, feine Kohle. Erhitzen mit Kohlenwasserstoffen auf 250° gibt einen Körper $C_{22}H_2O_4$. Bei der Einwirkung von Schwefelalkali resultieren graphitähnliche Körper; Graphit geht durch andauerndes Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3 in einen Körper $C_{11}H_4O_6$ über[7]), der gelbe Blättchen bildet und etwas löslich in H_2O oder Alkohol ist. Verdünnter Ammoniak erzeugt eine unlösliche Gallerte, Barytwasser ein Salz $(C_{11}H_3O_6)_2Ba$, das beim Erhitzen explodiert.

Graphitoxyd, das grüne Zwischenprodukt bei der Darstellung der Säure[8]). $(C_7H_2O_3)_x$ aus Graphit (aus Gußeisen) durch $KClO_3$ und HNO_3[9]); verpufft beim Erhitzen zu Pyrographitoxyd: $8\,C_7H_2O_3 = C_{46}H_6O_5 + 4\,CO_2 + 6\,CO + 5\,H_2O$. — $C_{28}H_{10}O_{15} + \frac{1}{2}\,H_2O$, aus natürlichem Graphit hergestellt, zersetzt sich beim Erhitzen: $2\,(C_{28}H_{10}O_{15} + \frac{1}{2}\,H_2O) = C_{44}H_6O_6 + 7\,CO + 5\,CO_2 + 8\,H_2O$.

Nitrographitsäure $C_{22}H_{17}NO_2O_{11}$. Entsteht beim Erwärmen von Graphit mit HNO_3[10]). Braunes, amorphes Pulver. Löslich in H_2O, HNO_3, Alkali oder Alkohol.

---

[1]) Brückner, Jahresber. d. Chemie **1852**, 647.
[2]) Brodie, Annalen d. Chemie **144**, 6 [1867].
[3]) Bartoli u. Papasogli, Gazzetta chimica ital. **12**, 115 [1882].
[4]) Staudenmaier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1481 [1898]; **32**, 1394 [1899]. — Fitzgerald, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 444 [1901].
[5]) Weinschenk, Zeitschr. f. Krystallographie **28**, 296 [1897].
[6]) Staudenmaier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2824 [1899].
[7]) Gottschalk, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 652.
[8]) Hyde, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 300 [1904].
[9]) Berthelot u. Petit, Annales de Chim. et de Phys. [6] **20**, 23 [1890].
[10]) Schützenberger u. Bourgeois, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 547 [1875].

Heterocyclische Verbindungen.

Von

Karl Kautzsch-Berlin.

Einleitung.

Die hier zu behandelnden heterocyclischen Verbindungen sind:

Pyrrol
Pyrrolin
Pyrrolidin
Pyridin
Piperidin
Chinolin
Isochinolin

und Derivate.

Diese heterocyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen stehen zur Biochemie fast ausschließlich nur in indirekter Beziehung. Sie sind aber für dieselbe, besonders vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, von hoher Bedeutung. Leiten sich doch von ihnen zahlreiche der für Tiere und Pflanzen wichtigsten Produkte ab. Es sei nur daran erinnert, daß wir im Blutfarbstoff und in anderen tierischen Farbstoffen (in Gallen- und Harnfarbstoffen), dann im Pflanzenfarbstoff Pyrrolkörper vor uns haben. Im Eiweiß begegnen wir ebenfalls dem Pyrrolring. Die zahlreichen Pflanzenalkaloide leiten sich zum aller größten Teil von Pyrrol oder von dessen Hydrierungsprodukten Pyrrolin und Pyrrolidin, vom Pyridin, Piperidin, Chinolin und Isochinolin ab. Diese Substanzen stehen zu den bisher als natürlich erkannten Alkaloiden in so engem Zusammenhang, daß sie selbst als Alkaloide bezeichnet worden sind. Schließlich sei hier der Fäulnisprodukte (Indol, Skatol, Putrescin und Cadaverin usw.) gedacht, die in genetischer Hinsicht zum Pyrrolidin und zum Piperidin in Beziehung stehen. — Es sei hierzu auch auf die am Schluß dieses Kapitels angeführte Übersicht „Beziehungen der heterocyclischen Verbindungen zu Naturprodukten“ verwiesen.

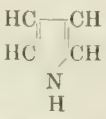
Da die verschiedenen Naturprodukte, die sich von den heterocyclischen Grundkörpern ableiten, vielfach recht ähnliche Eigenschaften aufweisen wie die Stammkörper selbst, da man einerseits bei Untersuchung der betreffenden pflanzlichen und tierischen Verbindungen durch Abbau auch bis zu den Grundkörpern gelangen kann, und da andererseits bei Versuchen, jene Naturprodukte zu synthetisieren, die Muttersubstanzen oder wenigstens ihre nächsten Abkömmlinge als Ausgangsmaterial dienen können, so erscheint ein näheres Eingehen auf die heterocyclischen Stammsubstanzen im biochemischen Handlexikon geboten.

In der im folgenden den einzelnen Verbindungen vorausgeschickten Einleitung wird zunächst die Bedeutung der zu behandelnden Substanz für die Biochemie zum Ausdruck gebracht werden, in einer einleitenden Übersicht „über die Chemie“ der betreffenden Verbindung sollen Eigenschaften und Bildung derselben im allgemeinen Besprechung finden; dabei soll möglichst auch auf Homologe oder auf ihnen nahestehende Derivate, die für die Biochemie besonders interessant sind, hingewiesen werden. Nach diesen zusammenfassenden Betrachtungen wird sich dann der spezielle Teil angliedern.

Pyrrol, Imidol, Pentazodiën.

Mol.-Gewicht 67,05.
Zusammensetzung: 71,59% C, 7,52% H, 20,89% N.

C_4H_5N.



Über die Konstitutionsformeldes Pyrrols vgl. auch das in der Einleitung, S. 1382, Gesagte.

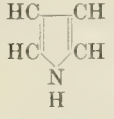
Einleitung.

Das Pyrrol besitzt für die Biochemie eine, wenn auch fast nur indirekte, so doch recht vielseitige Bedeutung. Die Beobachtung, die das Pyrrol (mit gewissem Vorbehalt) direkt als Naturprodukt erkennen läßt, dürfte bis jetzt nur einzig vorliegen. Es wurde als Bestandteil des ätherischen Öles von Citrus Bigaradia Risso angegeben.

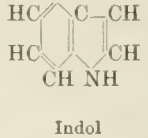
Die indirekten Beziehungen des Pyrrols zur Pflanzen- und Tierchemie sind dagegen sehr mannigfaltig. Als Grundkörper der hydrierten Pyrrolbasen, deren Muttersubstanzen das Pyrrolin (Dihydropyrrol) und das Pyrrolidin (Tetrahydropyrrol) sind, leiten sich vom Pyrrol zahlreiche, wichtige Stoffe der Pflanzen- und Tierwelt ab. In dem Hämochromogen, der eisenhaltigen Komponente des roten Blutfarbstoffes, wurde der Pyrrolring nachgewiesen; aus dem Hämatin konnte das Hämopyrrol, ein α-Methyl-$\beta\beta'$-methyläthylpyrrolin, isoliert werden. (Vgl. unter C-Alkylpyrrolverbindungen S. 1395.) Unzweideutigen Beziehungen zum Pyrrol begegnen wir auch in der Chemie der Gallenfarbstoffe; Bilirubin, das Abbauprodukt des Hämochromogens oder Hämatins, dann das aus jenem bei der Fäulnis durch Reduktion hervorgehende Urobilin sind dem Pyrrol verwandt. Und schließlich sind auch die für die Pflanzen so bedeutungsvollen Farbstoffe der Chromophylle mit ihrem wesentlichsten Vertreter, dem Chlorophyll, wie zum Hämochromogen so auch zum Pyrrol in nahe Beziehung zu bringen.

Als Stammkörper des Pyrrolidins kann das Pyrrol als Muttersubstanz zahlreicher Pyrrolidinalkaloide (vgl. unter Pyrrolidin S. 1406) aufgefaßt werden. Auch mit der Eiweißchemie steht es mehrfach in nahem Zusammenhang. Prolin, die α-Pyrrolidincarbonsäure, und Oxyprolin, eine Oxypyrrolidincarbonsäure, die als Abbauprodukte des Eiweißes bekannt sind, stellen hydrierte Pyrrolderivate dar. Die besonders beim Abbau von Pflanzenproteinen reichlich aufgefundene Glutaminsäure hat auf Grund des verhältnismäßig leicht stattfindenden Überganges in die Pyrrolidoncarbonsäure zum Pyrrolring Beziehung; die letzterwähnte Säure ist unschwer in das Pyrrol selbst überführbar. Im Tryptophan, der Indol-α-aminopropionsäure, ist ein mit einem Benzolring verketteter Pyrrolkern vorhanden. Durch die Entstehungsweise des Indols aus Pyrrol sind wiederum nahe chemische Beziehungen dieser Substanzen gekennzeichnet. Ferner muß an dieser Stelle verschiedener Fäulnisprodukte gedacht werden, die sich von Indolverbindungen oder vom Tryptophan ableiten und ebenso des Harnfarbstoffes Urorosein, der gleichfalls in Zusammenhang mit dem Indol steht.

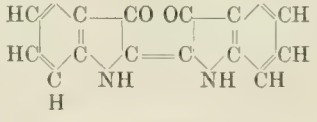
Im Zusammenhange mit dem Indol muß auch der Indigofarbstoff Erwähnung finden. Er stellt einen oxydierten, aus 2 Molekülen entstandenen Indolkörper dar und weist somit einen oxydierten Pyrrolring auf. Die Zusammengehörigkeit des Pyrrols mit dem Indol und Indigo wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



Pyrrol



Indol



Indigoblau

Es sei hier daran erinnert, daß wir in Indigokörpern auch wichtige Stoffwechselendprodukte, Harnfarbstoffe, vor uns haben. Ein anderes Bindeglied zwischen Proteinabkömmlingen und

Pyrrolkörpern können wir im Putrescin erblicken. Diese Substanz, das Tetramethylendiamin das durch Fäulnis aus dem Arginin bzw. dem Ornithin entsteht, geht unter Ammoniakabspaltung in das Pyrrolidin, Tetramethylenimin, über, das bei der Oxydation Pyrrol liefert.

Endlich dürfte hier der Bildung des Pyridins, des Stammkörpers vieler Pflanzenalkaloide, aus Pyrrol zu gedenken sein. Auch zwischen dem Chinolin, der anderen wichtigen Muttersubstanz der Alkaloide, und dem Pyrrol finden wir einen indirekten Zusammenhang. Es ist gezeigt worden, daß aus dem bereits gedachten Tryptophan im Tierkörper ein Chinolinderivat, die Kynurensäure (γ-Oxychinolincarbonsäure), entsteht. Hierdurch sind übrigens erneut Beziehungen zwischen pyrrolartigen Körpern und den Alkaloiden einerseits, und zwischen den letzteren und den Eiweißstoffen andererseits angedeutet.

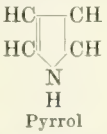
Die Pyrrolkörper können mit den Proteinen weiterhin in genetischer Richtung in nahen Zusammenhang gebracht werden, sofern die Annahme (von Pictet)[1]) zurecht besteht, daß die Alkaloide — infolgedessen also auch Pyrrolabkömmlinge — aus dem Eiweiß durch Abbau, Umformung, Methylierung usw. hervorgehen.

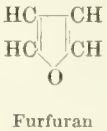
Als sekundäres Naturprodukt findet sich endlich das Pyrrol unter den Produkten der trocknen Destillation tierischer Materie, der Kleie, der bituminösen Schiefer und neben anderen Pyrrolbasen im Steinkohlenteer, in dem es in der ersten Fraktion zu nicht weniger als 60% vorhanden ist. Beim Erhitzen von Eiweiß wurde es erhalten; im Tabakrauch, im Opiumrauch und in den Röstprodukten des Kaffees ist es beobachtet worden. — In Form eines N-Alkylderivates wurde es von E. und H. Erdmann[2]) im Pomeranzenöle nachgewiesen.

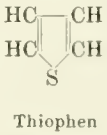
In physiologischer Beziehung sei hier zusammenfassend bemerkt, daß der Pyrrolring und seine Derivate durch die ihnen gemeinsame lähmende Wirkung auf den peripherischen herzhemmenden Mechanismus gekennzeichnet sind. Durch die Einführung einer Seitengruppe wird, wie sich beim pharmakologischen Vergleich des N-Methylpyrrolidins mit dem Nicotin, des mit einem Pyridinring verbundenen Methylpyrrolidins, ergab, die Wirkung bedeutend verstärkt[3]).

Das Pyrrol, C_4H_4NH, wurde im Jahre 1834 von Runge im Steinkohlenteer und bald darauf im Tieröl aufgefunden. Auf Grund seiner Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan rot zu färben, benannte es sein Entdecker Pyrrol, das heißt Rotöl (von $\pi\upsilon\varrho\varrho\acute{o}\varsigma$ = rot und oleum = Öl).

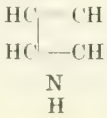
Pyrrol stellt die Grundsubstanz der heterocyclischen, fünfgliederigen Einringe mit einem Stickstoffatom dar. In seinem chemischen Verhalten, in bezug auf Entstehung und Eigenschaften, steht es den beiden anderen einfachsten fünfgliederigen Heteroverbindungen, dem Furfuran, C_4H_4O, und Thiophen, C_4H_4S, eng zur Seite. Die analoge Zusammensetzung geht aus den folgenden Formeln hervor:


Pyrrol


Furfuran


Thiophen

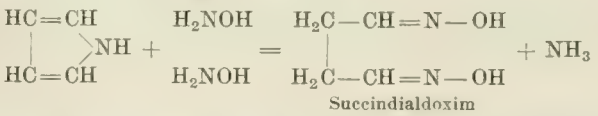
Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, daß für diese Fünfringe (u. a.) auch Formeln mit nur einer Doppelbindung anzunehmen sind — analog folgender Pyrrolformel:



Der Pyrrolring stellt ein sehr stabiles Gebilde dar. Der auf verschiedene Weise aus aliphatischen Verbindungen entstehende Fünfring ist nur schwer aufspaltbar. Die Aufspaltung der Pyrrole gelingt z. B. erst, mit einigen Ausnahmen, wie der Pyrrolcarbonsäuren, der Acylpyrrole, des Diphenylpyrrols, durch Behandlung mit Hydroxylamin. Die Pyrrolcarbonsäuren, die Acylpyrrole, das Diphenylpyrrol sind jedoch auch gegen Hydroxylamin be-

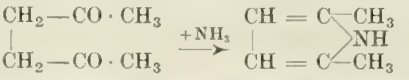
[1]) Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].
[2]) E. u. H. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1219 [1899].
[3]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **16**, 96 [1902].

ständig. Findet Aufspaltung der Pyrrolverbindung statt, so erhält man ein Dioxim; das Pyrrol selbst liefert das Dioxim des Succinaldehyds:



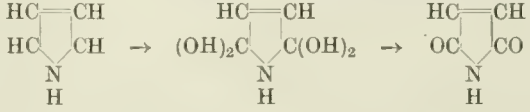
Succindialdoxim

Diese Aufspaltung verdient besonderes Interesse, da umgekehrt Pyrrol aus Succinverbindungen, z. B. aus Succindialdehyd, entsteht. Die Bildung von Pyrrolverbindungen aus aliphatischen Ketonen, den γ-Diketonen, und aus Ammoniak oder Aminokörpern gehört mit zu einer der wichtigsten synthetischen Gewinnungsmethoden der Pyrrole. So liefert das Acetonylaceton beim Behandeln mit Ammoniak das C-Dimethylpyrrol:



Der erwähnte Spaltungsvorgang mittels Hydroxylamins wird zur Konstitutionsbestimmung substituierter Pyrrolverbindungen verwertet. α-alkylsubstituierte Pyrrole geben dabei Ketonoxime, während die β-substituierten die Aldoxime liefern.

Beachtung verdient auch neuerdings, besonders in Hinsicht auf die Chemie des Hämatins und Chlorophylls, die Aufspaltung des Pyrrolringes durch Oxydation, insbesondere die Überführung durch energische Chlorierung oder Bromierung zu Maleinsäurekörpern, zu Dihalogenmaleinimid oder vom Pyrrol selbst zum Maleinimid, dessen Bildung wie folgt zu erklären ist:



Pyrrol Maleinimid

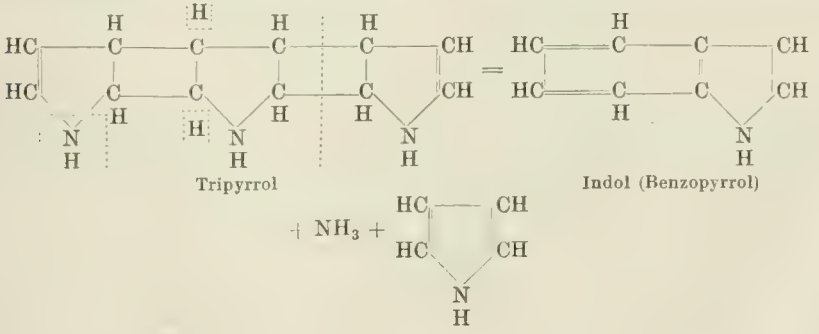
Diese angegebenen Oxydationsprozesse erlauben in Fällen, in denen eine unbekannte Substanz vorliegt, den Pyrrolkern gegebenenfalls indirekt nachweisen zu können.

Wenn das Pyrrol auch als sekundäres Amin, allerdings nur in recht geringem Maße — im Gegensatz zu den stark basischen hydrierten Pyrrolen, dem Pyrrolin und Pyrrolidin —, basische Eigenschaften besitzt, so ähnelt es andererseits mehr den Phenolen. Es weist auch einen schwach sauren Charakter auf. Der Imidwasserstoff kann durch Metalle (Alkalimetalle) ersetzt werden.

Der Imidwasserstoff kann überhaupt leicht substituiert werden; auch die Wasserstoffatome der Methingruppen besitzen diese Fähigkeit in besonderem Grade.

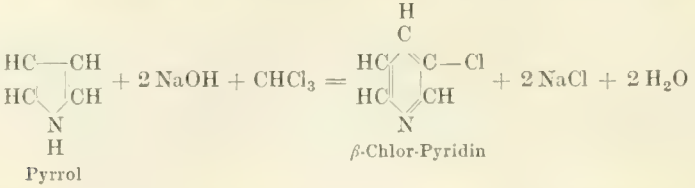
Pyrrol und seine Alkylderivate zeichnen sich ferner durch ein großes Polymerisationsvermögen aus. Das Pyrrol liefert dabei z. B. das Tripyrrol $(C_4H_5N)_3$. Die Polymerisation findet leicht bei der Einwirkung von Säuren statt.

Das erwähnte Tripyrrol kann unschwer in das in seinem Verhalten dem Pyrrol vielfach ähnelnde Indol übergeführt werden, was als Beispiel dafür angeführt sei, daß das Pyrrol leicht polycyclische Verbindungen zu bilden vermag. Die Indolbildung ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



Tripyrrol Indol (Benzopyrrol)

Besonderes chemisches Interesse erheischt der Übergang des Pyrrols in Pyridin, die Erweiterung eines fünfgliederigen Ringes zu einer sechsgliederigen Verbindung unter Einschiebung einer Methingruppe. Die Reaktion findet statt beim Behandeln von Pyrrol mit Methylenjodid. Beim Erhitzen von Pyrrol mit Chloroform oder Bromoform bei Gegenwart von Kalium- oder Natriumalkoholat (oder von Pyrrolkalium mit Chloroform) entsteht β-Chlorpyridin:



Ebenso werden Alkylpyrrole mittels Chloroforms usw. in die entsprechenden β-Chlor- oder Brompyridine umgewandelt.

Allgemein können diejenigen Pyrrolverbindungen, die noch ein Wasserstoffatom in α- oder β-Stellung besitzen, mit Chloroform Monochlorbasen mit dem Pyridinring geben; diejenigen, die keinen freien Wasserstoff an den angegebenen Stellen haben, liefern dagegen Dichlorbasen mit dem Pyrrolring. Die am Kohlenstoff substituierten Pyrrole können auch einfach durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in Pyridinbasen übergeführt werden.

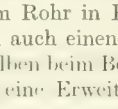
Nicht unerwähnt möge sein — um auch einen Hinweis auf das ähnliche Verhalten von Indolverbindungen zu geben — daß dieselben beim Behandeln mit Chloroform z. B. in Chinolinderivate übergehen, daß also auch hier eine Erweiterung des kondensierten Pyrrolringes zu einem Sechsring stattfindet.

Andererseits ist hier des interessanten Überganges von sechsgliederigen Verbindungen, von Piperidinen, in hydrierte Pyrrolverbindungen zu gedenken.

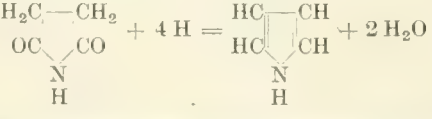
Werden die am Stickstoff substituierten Alkyl-Pyrrolkörper erhitzt, so tritt eine Wanderung der Alkylgruppe ein und es entstehen dabei am Kohlenstoff substituierte Verbindungen. — Bei der Kalischmelze geben die C-Alkylpyrrole Pyrrolcarbonsäuren, die, analog den Phenolcarbonsäuren, u. a. auch aus den Pyrrolverbindungen beim Behandeln mit Kohlenstofftetrachlorid und alkoholischem Kali entstehen. Pyrrolcarbonsäure wird ferner aus der Pyrrolkaliumverbindung und Kohlendioxyd erhalten.

Konstitution und Nomenklatur.

Als Konstitutionsformel des Pyrrols wird im allgemeinen nach A. v. Baeyer folgende angenommen:



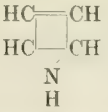
Diese Formulierung steht z. B. im besten Einklang mit der Bildung des Pyrrols aus Succinimid durch Reduktion:



Manche Eigenschaften des Pyrrols bzw. seiner Derivate sprechen für die tautomeren Formeln, die folgenden tertiären Pseudoformen:

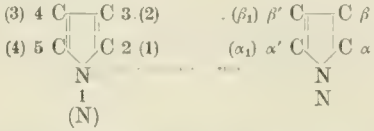
Es ist auch einer zentrischen Formulierung mit potentiellen Valenzen gedacht worden, weil schließlich hat man das Verhalten der Pyrrolkörper in mancher Beziehung (z. B. Malein-

säure- bzw. Maleinimidbildung) mit einem dicyclischen Ringgebilde mit nur einer Doppelbindung in Vereinbarung gebracht:



Nach G. L. Ciamician kommt lediglich die der Kekuléschen Benzolformel entsprechende Baeyersche Formulierung (vgl. oben) in Betracht (ebenso wie für die übrigen monoheterocyclischen Fünfringe) [1]).

Die für die Unterscheidung von Substitutionsprodukten erforderliche Benennung der einzelnen Ringatome wird in folgender (leider nicht einheitlichen) Weise vorgenommen. Man bezeichnet häufig das Stickstoffatom mit 1 und die Kohlenstoffatome nacheinanderfolgend im umgekehrten Sinne des Uhrzeigers mit 2, 3, 4 und 5, oder das Stickstoffatom mit N- oder n- und die Kohlenstoffatomstellen, die C- oder c-Positionen, mit 1, 2, 3 und 4 oder mit α, β, β' und α' bzw. mit α, β, β_1, α_1; also



Die Stellen α, α' und β, β' sind gleichwertig; man spricht in solchen Fällen einfach von α- und β-Stellungen. Von C-Monosubstitutionsprodukten sind stets 2 Isomere, bei gleichartigen Disubstitutionen bereits 4 Modifikationen möglich. Der Rest — $C_4H_3 \cdot NH$ heißt Pyrryl, — $C_4H_2 \cdot NH$ wird Pyrrylen genannt, — C_4H_3N Pyrrolen und das Radikal mit der Carbonylgruppe $HN \cdot C_4H_3 \cdot CO$ — wird als Pyrroyl bezeichnet. – Für das Pyrrol selbst sind noch die Namen Imidol und Pentazodiën vorgeschlagen worden. Die Hydropyrrole, also die zweifach hydrierten Pyrrolderivate, heißen Pyrroline und die vierfach hydrierten, die Tetrahydropyrrole werden Pyrrolidine genannt [2]).

Spezieller Teil.

Vorkommen: Primär: Bestandteil des ätherischen Öles von Citrus Bigaradia Risso (einmalige Beobachtung) [3]). Sekundär: Im Steinkohlenteer, im tierischen Teer (Knochenöl) [4]). Unter den Destillationsprodukten bituminöser Schiefer, des Knochenleims [5]), der Gelatine, von Albumin [6]), des Hämatins [7]). Im Tabakrauch [8]). Im Opiumrauch [9]). In den Röstprodukten des Kaffees [10]). Unter den Produkten der trocknen Destillation der Kleie mit Kalk [11]). Findet sich zuweilen in käuflicher Ammoniakflüssigkeit (wird daraus durch Oxydation mit $KMnO_4$ usw. beseitigt) [12]).

---

[1]) Vgl. hierzu Giamico Ciamician, Gazzetta chimica ital. **35** (II), 384 [1905]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4200 [1904].

[2]) Zusammenstellungen über die Pyrrolchemie finden sich bei Buchka, Geschichte des Pyrrols; Jul. Wilh. Brühl, Eduard Hjelt u. Ossian Aschan, Chemie der fünfgliedrigen, heterocyclischen Systeme; Giamico L. Ciamician, Il pirrolo ed i suoi derivati, Roma 1888; Julius Schmidt, Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate, Stuttgart 1904; Edgar Wedekind, Die heterocyclischen Verbindungen der organischen Chemie, Leipzig 1901. Vgl. auch die betr. Aufsätze in den Hand- und Nachschlagebüchern der organischen Chemie von Beilstein, Fehling usw.

[3]) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1902** (II), 65. — Semmler, Die ätherischen Öle **4**, 375 [1907].

[4]) Runge, Poggendorffs Annalen **31**, 67. — Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 44 [1851]; **105**, 349 [1858]. — H. Weidel u. G. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 65 [1880].

[5]) H. Weidel u. G. Ciamician, Monatshefte f. Chemie **1**, 279 [1880].

[6]) Schützenberger u. Bourgeois, Bulletin de la Soc. chim. [II], **25**, 289 [1876].

[7]) Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen.

[8]) K. B. Lehmann, Archiv f. Hyg. **68**, 319 [1909].

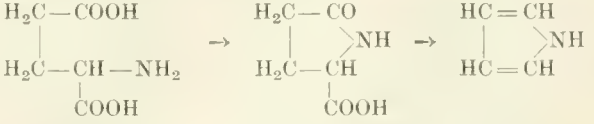
[9]) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 988 [1892].

[10]) Julius Schmidt, Chemie des Pyrrols. 1904. S. 18.

[11]) W. F. Laycock, Chem. News **78**, 210, 223 [1898].

[12]) L. Brandt, Chem.-Ztg. **33**, 1114 [1909].

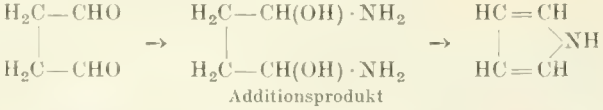
Bildung und Darstellung: Bildet sich durch pyrogene Reaktion aus tierischen und pflanzlichen Produkten (vgl. unter Vorkommen!). Beim Erhitzen von Albumin mit Barythydrat auf 150°; findet sich in dem überdestillierten Öle[1]). — Bildung aus aliphatischen Verbindungen: Bildet sich aus Glutaminsäure oder aus glutaminsauren Salzen bei höherem Erhitzen, über 200°, unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlendioxyd[2]). Entsteht infolgedessen auch aus der aus Glutaminsäure durch Erhitzen auf ca. 180° unter Abspaltung eines Moleküles Wasser erhaltlichen Pyrrolidoncarbonsäure[3]) (Pyroglutaminsäure) bzw. aus den pyroglutaminsauren Salzen;



Glutaminsäure — Pyrrolidoncarbonsäure — Pyrrol

Pyrrol bildet sich in reichlicher Menge beim Durchleiten von Diäthylamin durch eine bis zur beginnenden Rotglut erhitzte Rohre[4]). Beim Überleiten der Dämpfe des Äthylamins über Bleiglätte, die auf 400—500° erhitzt ist, unter Reduktion des Bleioxydes (neben viel kohlensaurem Ammoniak)[5]). Bei der Destillation kleiner Portionen Succinimids mit Zinkstaub in geringer Ausbeute:

(Bei Verarbeitung größerer Mengen ist die Ausbeute, wahrscheinlich infolge der zersetzenden Einwirkung von Zink auf Pyrrol, noch geringer.) In besserer Ausbeute durch Erhitzen von Äthylsuccinimid auf höhere Temperatur mit Zinkstaub; am besten durch Überleiten der Dämpfe des Äthylsuccinimids über den auf etwa 350° erhitzten Zinkstaub (dabei entsteht auch Äthylpyrrol). Beim Überleiten eines Gemisches von Succinimiddampf und Wasserstoffgas über Platinschwamm, der auf den Siedepunkt des Imids erhitzt ist[6]). Aus Succindialdehyd $OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$; beim Einleiten von Ammoniak in die ätherisch-alkoholische Lösung bildet sich zunächst eine krystallinische Abscheidung (wahrscheinlich eine Ammoniakadditionsverbindung), die beim Stehen in Pyrrol übergeht:



Additionsprodukt

Beim Kochen mit Essigsäure entsteht sogleich das Pyrrol[7]). Beim Destillieren von Brenzschleimsäure mit Chlorzinkammoniak und Calciumoxyd[8]). Vorteilhaft durch Erhitzen von schleimsaurem Ammoniak, $H_4N \cdot OOC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COO \cdot NH_4$, und Glycerin auf 180—200°[9]). Nach E. Khotinsky[10]) verfährt man am besten so, daß man das schleimsaure Salz mit Glycerin gut durchtränkt und dann noch mit einer Schicht desselben bedeckt: 50 g schleimsaures Ammonium und 200 g Glycerin werden in Ammoniak bis auf 270° erhitzt; aus dem Reaktionsprodukte wird dann das Pyrrol-Glyceringemisch bei 320—330° abdestilliert; Ausbeute an Pyrrol 6,7 g (41,6% der Theorie). Entsteht auch in reichlicher Menge einfach aus schleimsaurem Ammoniak durch trockne Destillation[11]).

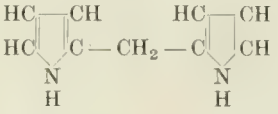
[1]) H. Weidel u. G. Ciamician, Monatshefte f. Chemie **1**, 279 [1880].
[2]) Ludwig Haitinger, Monatshefte f. Chemie **3**, 228 [1882].
[3]) A. Menozzi u. G. Appiani, Gazzetta chimica ital. **22** (II), 105 [1892]; **24** (I), 370 [1894]. — Emil Abderhalden u. Karl Kautzsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 447 [1910]; **68**, 487 [1910].
[4]) Chichester A. Bell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1861 [1877].
[5]) W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2344 [1879].
[6]) Chichester A. Bell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 877 [1880].
[7]) C. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1496 [1901].
[8]) F. Canzoneri u. V. Oliveri, Gazzetta chimica ital. **16**, 486 [1886].
[9]) Martin Goldschmidt, Zeitschr. f. Chemie **10**, 280 [1867].
[10]) Eugen Khotinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2506 [1909].
[11]) H. Schwannert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 278 [1860].

In fast theoretischer Ausbeute aus zuckersaurem Ammoniak beim Erhitzen im Paraffinbade auf 136—160° C [1]:

$$C_6H_9O_8(NH_4)_2 = C_4H_5N + 2\,CO_2 + 4\,H_2O + NH_3.$$

Pyrrol bildet sich in kleinen Mengen auch bei der durch Spaltpilze hervorgerufenen Gärung von schleimsaurem Ammonium [2] [3] und in etwas reichlicherem Maße von zuckersaurem Ammonsalz bei 40° [3].

Bildung aus Ringgebilden: Aus der Carbopyrrolsäure $HN \cdot C_4H_3 \cdot COOH$ — deren Amid bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak entsteht (vgl. oben) — durch Erhitzen unter CO_2-Abspaltung [4]. Aus Tetrajodpyrrol durch Reduktion mittels Erwärmens mit Zinkstaub in Kalihydratlösung [5]; die Bildung des Pyrrols vollzieht sich hier indirekt über das Succinimid, Bichlormaleinimid, , dann über das Perchlorid des Tetrachlorpyrrols C_4Cl_7N und das Tetrachlorpyrrol, aus welchem das Tetrajodpyrrol erhalten wird. Aus N-Methylendipyrrol und aus α-Methylendipyrrol



neben Pyridin [6], beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr.

Darstellung aus Knochenteer. Es wird destilliert, das Destillat mit Säuren (Schwefelsäure) gewaschen und wieder fraktioniert. Zur Verarbeitung auf Pyrrol dient die nach mehrmaligem Umdestillieren erhaltene I. Fraktion, die zwischen 98—150° übergeht. Es wird stundenlang mit pulverisiertem Kalihydrat zum Sieden erhitzt, wobei Ströme von Ammoniak entweichen, der nach Erkalten erstarrte Retorteninhalt wird in Wasser aufgenommen, das Unangegriffene mit Wasserdämpfen von der Kaliverbindung abdestilliert und das abgehobene Öl erneut mit festem Ätzkali gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Das mit Wasserdampf übergetriebene ölige Destillat wird getrocknet und zwischen 110—130° und 130—180° fraktioniert. Die erste Fraktion besteht zur Hauptsache aus Pyrrol. — Isolierung über das Pyrrolkalium: Es wird nochmals fraktioniert; die zwischen 115° und 130° übergehenden Portionen werden unter Erwärmen am Rückflußkühler so lange mit Kaliumstücken versetzt, bis noch Lösung eintritt. Nach dem Erkalten wird das gebildete feste Pyrrolkalium rasch von der Flüssigkeit getrennt, sorgfältig mit abs. Äther gewaschen, dann mit Wasser zerlegt und schließlich wird das dadurch freigemachte Pyrrol im Wasserdampfstrom überdestilliert. Die abgehobene Ölschicht wird mit frischgeschmolzenem Ätzkali getrocknet und endlich fraktioniert; fast die gesamte Menge besteht aus Pyrrol und geht bei 126—127° [7] über [8]. — Zur Abscheidung des Pyrrols als Pyrrolkalium bedient man sich nach G. Ciamician und M. Dennstedt [9] vorteilhafter des Ätzkalis als des Kaliums. Bei diesem Verfahren wird die vorgereinigte Pyrrolfraktion mit einem großen Überschusse von reinem Ätzkali am Rückflußkühler im Öl- oder Metallbade gekocht, bis die feste Masse geschmolzen ist und zur Hauptsache zwei Schichten, eine obere, dunklere und feiner krystallinische, das Pyrrolkalium, und eine untere, heller gefärbte, aus Ätzkali und Wasser bestehende, entstanden sind. Nach Erkalten wird von etwas unverändertem Öle abgegossen und die feste Krystallmasse mit wasserfreiem Äther gewaschen. Das Gemisch von Pyrrolkalium und Ätzkali wird mit Wasser übergossen und das freigewordene Pyrrol im Dampfstrom übergetrieben; es siedet bei 130—131°.

Nachweis: Zum Nachweis dienen außer der Bestimmung der üblichen physikalischen Konstanten (Siedep. 131—132° C) [7] und chemischen Eigenschaften (vgl. S. 1386) verschiedene

[1] Chichester A. Bell u. E. Lapper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1961 [1877].
[2] Edmund O. v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3218 [1892]; **26**, 3063 [1893].
[3] Ciskiewicz, Diss. Riga 1879.
[4] H. Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 268 [1860].
[5] Giamico Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3027 [1886].
[6] Amé Pictet u. Auguste Rilliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1172 [1907].
[7] Genaue Siedepunktangaben vgl. S. 1386.
[8] H. Weidel u. G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 65 [1880].
[9] G. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 173 [1886].

Fällungs- und Farbreaktionen (S. 1388), von denen als die gebräuchlichste die Pyrrolreaktion nach Runge anzuführen ist: Rosa- und dann Feuerrotfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspanes durch Pyrrolдämpfe. Da diese Rotfärbung jedoch auch von pyrrolartigen Körpern gegeben wird, sowie von Verbindungen, die beim Erhitzen in solche Körper übergehen, so kann sie allein nicht zur Identifizierung von Pyrrol dienen (vgl. hierzu die Zusammenstellungen S. 1388ff.). Zum Nachweis können u. a. noch benutzt werden: Bildung eines blauen Niederschlags auf Zusatz von wässeriger Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure; mit Phenylglyoxylsäure und verdünnter Säure Bildung eines gelben Niederschlags, der sich in ätherischer Lösung grün und dann violett färbt; Bildung von Farbstoffen mit Chinonlösungen; Verhalten gegenüber einer Alloxanlösung: Bildung von weißen Krystallen in neutraler und schwach alkalischer Lösung und von gefärbten Lösungen bei Gegenwart von Säuren (vgl. S. 1397).

Nachweis des Stickstoffs in Pyrrolderivaten: Der gebräuchliche qualitative Nachweis des Stickstoffs mittels Überführung der Substanz in Alkalicyanid durch Glühen mit Kalium oder Natrium usw. versagt bei gewissen Pyrrolderivaten. Man gelangt dann mittels des folgenden Lassaigneschen Verfahrens[1]) zum Ziel: Eine kleine Menge der Substanz wird in ein zu einer nicht zu kurzen Spitze ausgezogenes Glasrohrchen gebracht, nach vorsichtigem Klopfen zur Herstellung eines Kanals wird das Natrium, das sich unten an der nicht verjüngten Stelle des Rohrchens befindet, nach und nach zum Glühen erhitzt, dann die Substanz mit einer anderen kleinen Flamme vorsichtig und langsam zum Schmelzen gebracht, so daß die entweichenden Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum darüber hinaus gelangen.

Physiologische Eigenschaften: Pyrrol und Pyrrolderivate üben im allgemeinen eine lähmende Wirkung auf den peripheren herzhemmenden Mechanismus aus[2]). Pyrrol wird von Kaninchen, auf hyperdermischem Wege eingeführt, durchschnittlich in Dosen von 0,1 g pro die ertragen; nach endoperitonealen Injektionen von 0,05 g pro die tritt nach 2 bis 3 Tagen der Tod ein, auf Grund akuter Entzündung der Lunge. Pyrrol ist ein Protoplasmagift. Es wirkt lokal reizend und nach vorausgegangenen Krämpfen lähmend auf die Ganglienzellen des Nervensystems[3]). Findet sich im Harn entweder als solches wieder oder mit Schwefelsäure gepaart[3]). Untersuchungen über die durch Pyrrol verursachten Veränderungen des Gehirns ergaben beim Pferde eine beträchtliche Vermehrung der gepaarten Schwefelsäure gegenüber der Norm[4]). In betreff des physiologischen Verhaltens des Pyrrols und einiger seiner Derivate sei noch auf die Arbeit von Jac. Ginzberg[5]) verwiesen. — Das α-pyrrolcarbonsaure Natrium wurde als ungiftig befunden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit; färbt sich nach einigen Tagen gelb und schließlich dunkelbraun. Unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedep. 126,2° C bei 746,5 mm [6]); nach Ciamician und Dennstedt[7]) 130—131° (Quecksilberfaden im Dampf). (Nach Th. Anderson[8]) bei 133° C.) Dichte 0,9752 bei 12,5° C Riecht anfangs angenehm chloroformähnlich, später etwas beißend. Nur sehr schwache Base. Löst sich langsam in verdünnten Säuren, und zwar in der Kälte zunächst ohne Veränderung zu erleiden; bei mehrtägigem Stehen der sauren Lösung tritt Abscheidung roter Flocken ein. Wird leicht durch konz. Säuren unter Verharzung angegriffen. Beim Behandeln mit überschüssigen Säuren (Erwärmen mit verdünnter Salzsäure) entsteht das sogenannte, in roten Flocken sich abscheidende Pyrrolrot (vgl. dasselbe unter Derivate!). Verhält sich ähnlich den Phenolen; besitzt auch schwach sauren Charakter[9]). Der Imidwasserstoff ist durch Metall ersetzbar. Löst sich in Kalium unter Erwärmen und starker Gasentwicklung, bildet dabei

[1]) E. A. Kehrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2523 [1902].

[2]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **16**, 93 [1902]. Vgl. auch Einleitung S. 1380.

[3]) R. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **2**, 1133 [1906].

[4]) G. Pighini, Arch. di Fisiol. **3**, 142—147 [1907]; Malys Jahresber. d. Tierchemie **37**, 800 [1907].

[5]) Jac. Ginzberg, Inaug.-Diss. Königsberg 1890.

[6]) H. Weidel u. G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 71 [1880].

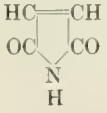
[7]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1536 [1883]; **19**, 173 [1886].

[8]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 354 [1858].

[9]) G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4200 [1904].

krystallinisches Pyrrolkalium[1][2]), das auch beim Kochen mit Kalihydrat entsteht[1]) (vgl. unter Derivate!). Natrium wirkt in der Kälte nicht ein, in der Hitze findet nur schwache Gasentwicklung statt[3]). Ätznatron wirkt unter den angegebenen Bedingungen nicht ein[2]). — Brechungsvermögen des Pyrrols[4]). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung bei Gegenwart von freiem Stickstoff: Geruch nach Carbylamin, absorbierter Stickstoff, ein großer Teil des Pyrrols war unangegriffen geblieben[5]). Molekulare Verbrennungswärme[6]) bei konstantem Volumen 567,6 Cal. bei 12°, bei konstantem Druck 568,1 Cal. Bildungswärme aus den Elementen (für flüssiges Pyrrol)[7]). Molekulare Bestimmung des Pyrrols (Siedep. 129° bis 130° bei 760 mm) mit Cyclohexan als Lösungsmittel[7]). Absorptionsspektrum[8]). Pyrrol wird durch Salpetersäure unter Entwicklung reichlicher roter Dämpfe und Bildung einer dunkelroten Lösung rasch oxydiert; beim Verdünnen dieser Lösung scheidet sich ein gelbes Harz aus. Beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure[9]). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder durch Eintragen des Pyrrols[10]) in das wasserstoffentwickelnde Gemisch von Salzsäure und Zinkstaub bei 20—25° Pyrrolin, C_4H_8NH (vgl. S. 1401), das bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoff in Pyrrolidin, C_4H_8NH, übergeht. Dasselbe entsteht auch beim Überleiten von Pyrrol mit (elektrolytischem) Wasserstoff durch ein erhitztes, mit reduziertem Nickel beschicktes Rohr[11]) (vgl. S. 1409). Reduktion zu Pyrrolin gelingt auch vorteilhaft mit Hilfe des elektrischen Stromes bei Gegenwart sehr verdünnter Säuren[12]). — Pyrrol liefert kein Nitrosoderivat.

Pyrrol wird mittels des Beckmannschen Säuregemisches (Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser) zu Maleinimid



oxydiert (glänzende, trikline Blättchen vom Schmelzp. 97°)[13]).

Mit Methylenjodid und Natriummethylat entsteht bei höherer Temperatur in geringer Menge Pyridin C_5H_5N[14])[15]) (vgl. unter Pyridin, S. 1420). Methylenjodid, ferner Methylenchlorid[14]) und Pyrrolkalium wirken nicht aufeinander ein[15]).

Pyrrol (oder Pyrrolkalium) gibt beim Erhitzen mit Chloroform und Natriumalkoholat oder mit Tetrachlorkohlenstoff β-Chlorpyridin, mit Bromoform β-Brompyridin[16]) usw.: $2\,C_4H_4NK + CHCl_3 = 2\,KCl + C_5H_4ClN + C_4H_5N$. Ebenso liefern die Alkylpyrrole die entsprechenden β-Chlor- und Brompyridinbasen[15])[17])[18]). C-Alkylpyrrole, im Rohr mit konz. Salzsäure erhitzt, liefern hydrierte Pyridinbasen[19]). (Vgl. hierzu auch die Einleitung, S. 1382.) — Überführung

---

[1]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 352 [1858].

[2]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 173 [1886].

[3]) N. Lubavin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 99 [1869].

[4]) R. Nasini u. G. Carrara, Gazzetta chimica ital. **24** (I), 279 [1894]. — J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].

[5]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 788 [1898].

[6]) Berthelot u. G. André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 968 [1899].

[7]) Luigi Mascarelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 924; Chem. Centralbl. **1907** (II), 595.

[8]) John Edward Purvis, Journ. Chem. Soc. **97**, 1648 [1910].

[9]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 355 [1858].

[10]) Ludwig Knorr u. Paul Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3497 [1901].

[11]) Maurizio Padoa, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15** (I), 219 [1906]; Chem. Centralbl. **1906** (II), 1436.

[12]) M. Dennstedt, D. R. P. Kl. 12p, Nr. 127 086; Chem. Centralbl. **1902** (I), 338.

[13]) G. Plancher u. F. Cattadori, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13** (I), 489 [1904]. G. Plancher u. C. Ravenna, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14** (I), 214 [1904].

[14]) M. Dennstedt u. J. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3316 [1885].

[15]) G. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1154 [1881].

[16]) G. Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 721 [1885].

[17]) Bocchi, Gazzetta chimica ital. **30** (I), 89 [1899].

[18]) G. Plancher u. O. Carrasco, Chem. Centralbl. **1904** (II), 341.

[19]) G. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2196 [1886].

von Pyrrol zu Indol: Wird Pyrrol in Säuren (verdünnter Schwefelsäure) aufgelöst, 1—2 Stunden stehen gelassen und wird dann das kondensierte Pyrrol mit Natriumhydroxyd erhitzt, so bildet sich in reichlicher Menge Indol[1]), das nach der Wasserdampfdestillation zwischen 270 und 280° überdestilliert[2]). (Vgl. Einleitung, S. 1381.) Analog werden homologe Pyrrole in die Homologen des Indols übergeführt.

Pyrrol liefert mit Chlorjodsalzsäure einen schwarzen unlöslichen Körper von der Zusammensetzung C_4H_5NJCl, der, wenn frisch bereitet, beim Behandeln mit Natronlauge das Pyrrol unverändert abscheidet; nach längerem Stehen tritt unter Jodverlust und wahrscheinlich unter Polymerisation Veränderung ein[3]).

Im allgemeinen schlägt Pyrrol Metalloxyde nicht nieder[4]). (Vgl. auch unter Farbreaktionen des Pyrrols, S. 1391.)

Pyrrol-Metallverbindungen: Pyrrol gibt mit Silberoxyd behandelt unter Reduktion eine flüchtige krystallinische Säure, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist. Sie sublimiert beim Erhitzen in Nadeln; mit Silber und Blei gibt sie schwer lösliche Verbindungen[5]).

Quecksilberverbindung[6]) $C_4H_5N \cdot 2\,HgCl_2$: Scheidet sich beim Mischen alkoholischer Lösungen von Pyrrol und Quecksilberchlorid als weißes Pulver ab; unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem Alkohol unter teilweiser Zersetzung. Auch ein Überschuß von Quecksilberchlorid scheint verändernd einzuwirken. — Chlorcadmiumverbindung[6]) $4\,C_4H_5N \cdot 3\,CdCl_2$: Entsteht als weißes, krystallinisches Pulver beim Vermischen von Pyrrol und Chlorcalcium; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure; wird für sich oder in Wasser oder in Alkohol suspendiert, beim Erhitzen leicht zersetzt. — Ferrocyanwasserstoffsaureverbindung[7]) $(C_4H_5N)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$ scheidet sich auf Zusatz der Ferrocyankaliumverbindung zu einer mit Pyrrol gesättigten 10proz. Salzsäurelösung in kleinen, weißen krystallinischen Schuppen ab; löslich in Wasser, nur wenig löslich in Alkohol[8]). Erleidet beim Behandeln mit Alkali Verharzung. Vgl. auch unter Fällungsreaktionen S. 1391. — Die Nickelcyanürverbindung $C_4H_5N \cdot NH_3Ni(CN)_2$ entsteht beim Schütteln von Pyrrol mit einer ammoniakalischen Nickelcyanürlösung (bereitet aus Nickelsulfat, Cyankalium, Wasser und konz. Ammoniak) als kaum gefärbtes, krystallinisches Pulver, das sich an der Luft allmählich braun färbt[9]).

Pyrrolverbindungen mit Säuren: Das schwach basische Pyrrol bildet mit Säuren nur schwierig Salze; die Salzbildung wird auch dadurch hintangehalten, da Pyrrol mit Säuren leicht polymerisiert und verharzt wird.

Pyrrolpikrat[10])[11]) $C_4H_5N \cdot C_6H_3N_3O_7$: Entsteht durch gelindes Erwärmen von Pikrinsäure mit einem Überschuß von Pyrrol. Krystallisiert aus Benzol in rotgelben oder granatroten Nadeln; sehr unbeständig. [Fraglich ob eigentliches Salz[12])] — Monopyrrolphosphat[13]) $C_4H_5N \cdot H_3PO_4$. Bildet sich aus Pyrrol und Phosphorsäure beim Erwärmen als fester Körper. Löslich beim Erwärmen mit viel Phosphorsäure; beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein amorpher Körper aus, der wahrscheinlich polymerisiertes Monopyrrolphosphat ist. Es wird durch Kochen vollständig zersetzt.

Farbreaktionen des Pyrrols: Fichtenholzrotfärbung: Pyrroldämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan zunächst rosa und schließlich intensiv feuerrot (Runge). Diese Farbreaktion ist auf Bildung eines intensiv rotgefärbten Kondensationsproduktes vom

---

[1]) Vgl. unter Indol dieses Handlexikon, Bd. IV.

[2]) M. Dennstedt, D. R. P. Kl. 12p, Nr. 125489 [1901].

[3]) M. Dittmar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1622 [1885].

[4]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 354 [1858].

[5]) Martin Goldschmidt, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 280. — N. Lubavin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 100 [1869].

[6]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 356 [1858].

[7]) G. Ciamician u. C. U. Zanetti, Gazzetta chimica ital. **23** (II), 428 [1893]. — Zanetti, Gazzetta chimica ital. **24** (II), 373 [1894].

[8]) C. U. Zanetti, Gazzetta chimica ital. **24** (II), 373 [1894].

[9]) K. A. Hofmann u. H. Arnoldi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 341 [1906].

[10]) Samuel C. Hooker, Proc. of the Franklin Inst., Dez. **1890**, 14—16. Chem. Centralbl. **1891**, 354;

[11]) M. Dennstedt u. F. Voigtländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 479 [1894].

[12]) G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4238 [1904].

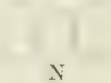
[13]) P. N. Raikow u. P. Schtarbanow, Chem.-Ztg. **25**, 280 [1901].

Pyrrol mit dem Holzaldehyd Hadromal zurückzuführen[1]). Für den Ausfall der betreffenden Reaktion ist der Harzgehalt des benutzten Holzspanes nicht ohne Einfluß[2]). Die Pyrrolreaktion kann jedoch nicht allein zum Nachweis von pyrrolartigen Verbindungen oder von solchen dienen, deren Atomgruppierungen nahe Beziehung zum Pyrrol haben, da auch zahlreiche andere, dem Pyrrol fernstehende Produkte die Fichtenholzfärbung geben.

Nach Knorr[3]) geben Pyrrolverbindungen, die leicht aus γ-Diketonen gebildet werden, und die γ-Diketone selbst, die Pyrrolreaktion. Nach ihm wird die Reaktion (zum Nachweis der γ-Diketone) so ausgeführt, daß man eine kleine Menge der Substanz in Eisessig löst, eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zufügt, etwa eine halbe Minute lang kocht, dann verdünnte Schwefelsäure zugibt und wieder kocht, indem man nun den Fichtenholzspan in die Dämpfe hält. Nach Jul. Schmidt[4]) und Richard Schall geben auch Aminodiphensäuren und andere Aminoverbindungen die Fichtenholzrotfärbung. Nach Emil Fischer und H. Leuchs liefern das Serin, die Oxyaminopropionsäure und das Isoserin, nach C. Neuberg[1]) auch die Hippursäure typische Pyrrolreaktion. C. Neuberg untersuchte zahlreiche Verbindungen auf ihre Eigenschaft, fichtenspanrötende Dämpfe zu geben, und kam dabei zu den in umstehender Tabelle angeführten Ergebnissen.

Man unterscheidet nach C. Neuberg[1]) vier Klassen von Substanzen, welche Pyrrolreaktionen geben:

1. Stickstoffhaltige Verbindungen, die in Lösung oder in unzersetztem Zustande in Dampfform direkt die Probe geben, wie Pyrrol und die Substanzen mit kondensiertem Pyrrolkern, sowie Indol und Carbazol



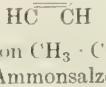
und deren Homologe.

2. Stickstoffhaltige Substanzen, die direkt beim Glühen unter Zersetzung durch eine pyrogene Reaktion fichtenspanrötende Dämpfe entwickeln. Hierher gehören verschiedene Ammoniumsalze und Aminosäuren; z. B. die Glutaminsäure, Serin, die Glucosaminsäure $CH_2 \cdot OH—(CH \cdot OH)_3—CH \cdot NH_2—COOH$ und die 2-Aminoglucoheptonsäure, ferner überhaupt die aliphatischen und aromatischen ein- oder mehrbasischen Monoaminosäuren vom Glykokoll bis zum Leucin, Amidomalonsäure wie Asparagin, viele Keto- und Oxysäuren, wie die Weinsäure, die β-Oxybuttersäure, die Äpfelsäure, die Brenztraubensäure, die Lävulinsäure, dann die Oxy- resp. Thioaminosäuren, wie die Zuckersäure $COOH \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot COOH$, die Tetraoxyaminocapronsäure usw.

3. Stickstoffhaltige Substanzen, die beim Glühen und gleichzeitiger Reduktion mit Zinkstaub Pyrrol liefern. Hierher gehören auch die Verbindungen der vorerwähnten Klasse; wenn die Pyrrolreaktion bei dem direkten Erhitzen nur schwach ausfällt, so wird sie auf Zusatz von Zinkstaub sehr deutlich. Beachtung verdient, daß unter solchen Umständen auch oxalsaures Ammon und malonsaures Ammon die Probe geben.

Bemerkenswert ist, daß für den Ausfall der Reaktion auch häufig die Art des Erhitzens von Einfluß ist. So liefern die Aminosäuren und Ammonsalze der Oxysäuren vielfach ohne Zinkstaub Pyrrol, wenn man so erhitzt, daß Sublimation vermieden wird; in diesem Falle übernimmt die sich abscheidende Kohle die Rolle des Zinkstaubs als Reduktionsmittel. Auf diese oder jene Weise geben alle Säuren der Kohlenhydratreihe, auch stickstoffhaltige Produkte der Zuckergruppe, wie Glucosoxim usw., positive Pyrrolreaktion.

4. Zu der vierten Klasse rechnen die sauerstoffhaltigen neutralen Verbindungen vom Typus des Furans



und der γ-Diketone, wie das Acetonylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; es sind Verbindungen, die beim Erhitzen mit Ammoniak und Ammonsalzen Pyrrolverbindungen liefern.

[1]) Carl Neuberg, Beiträge zur wissenschaftlichen Medizin und Chemie. Festschrift für Ernst Salkowski. Berlin 1904. S. 271.

[2]) Vgl. Julius Schmidt, „Pyrrol". 1904. S. 20.

[3]) L. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 46 [1886].

[4]) Jul. Schmidt u. Richard Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3002 [1907].

Verbindung	Pyrrolreaktion: Ohne weiteres	Nach Zusatz von Zinkstaub	Nach Zusatz von Zinkstaub + NH_3
Guanin	—	—	—
Hypoxanthin	—	—	—
Adenin	—	-	—
Harnsäure	—	schwach	
Allantoin	—	—	
Hydantoinsäure	schwach	schwach	
Betain	—	„	
Sarkosin	—	„	
Glykokoll	deutlich	stark	
Alanin	„	„	
Leucin	„	„	
Tyrosin	„	„	
Phenylalanin	„	„	ebenso,
Asparagin	„	„	resp. verstärkt
Pyrrolidincarbonsäure	stark	„	
Arginin	„	„	
Lysin	„	„	
Histidin	„	deutlich	
Diaminopropionsäure	„	—	
Cystin	deutlich	stark	
Diaminobernsteinsäure	„	„	
Taurin	stark		
Brenztraubensäure	—	—	stark, auch ohne Zusatz von Zink
Lävulinsäure	—	—	stark
β-Oxybuttersäure	—	—	deutlich
Acetessigsäure	—	—	schwach
Malonsäure	—	—	„
Oxalsäure	—	—	„
Brenzweinsäure	—	—	stark
Glutarsäure	-	—	schwach
Korksäure	-	—	„
Azelainsäure	-	—	„
Sebazinsäure	-	—	„
Citraconsäure	-	-	stark
Weinsäure			deutlich
Äpfelsäure	—	—	„
Glucuronsäure	—	—	„
d-Gluconsäure	—	—	„
d-Galaktonsäure	—	—	„
l-Trioxyglutarsäure (aus Arabinose)	—	—	„
l-Erythronsäure	-	—	„
d-Glucosamin	-	beträchtlich	stark
l-Arabinosoxim	-	„	„
l-Erythrosediacetamid	—	„	„
Barbitursäure	—	ganz schwach	stark beim Glühen
Methylpyrimidin	—	„	mit Ätzkalk
Milchsäure	—	—	—

Es hat sich also gezeigt, daß die meisten stickstoffhaltigen Substanzen die Pyrrolprobe geben können. Nach alledem ist der nur nach pyrogener Zersetzung auftretende positive Ausfall der Pyrrolreaktion durchaus kein Beweis dafür, daß primär pyrrolartige Verbindungen vorliegen.

Neuberg diskutiert übrigens auch die Frage, ob überhaupt das Pyrrol als solches allein das färbende Prinzip bei der Fichtenspanfarbreaktion sei. Er weist darauf hin, daß man mit

den verschiedenen Verbindungen die verschiedensten Nuancen, vom leuchtenden Rot bis zum matten Violett, erhalten kann. Entsprechend der ungleichen Länge der Kohlenstoffketten der betreffenden Verbindungen könnte auch an die mannigfaltigsten Substitutionsprodukte des Pyrrols gedacht werden.

Isatinreaktion: Pyrrol gibt mit einer wässerigen Isatinlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure einen tiefblauen Brei; filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, erhält man ein indigoblaues, leicht zerreibliches Pulver, welches sich in Essigsäure mit tiefblauer Farbe löst. Der blaue Körper stellt vielleicht (hauptsächlich) ein aus 1 Mol. Isatin und 2 Mol. Pyrrol unter Austritt von Wasser entstandenes Kondensationsprodukt dar. Es ist in Alkohol und Äther schwer löslich; in konz. Schwefelsäure langsam mit dunkelblauer Farbe löslich. Wird von Alkali gelöst und durch Sauren wieder abgeschieden[1]). Isatin (1 T.), in warmem Eisessig (50 T.) gelöst, liefert mit Pyrrol beim Kochen eine dunkelblaue Färbung; nach Eingießen in Wasser und annähernder Neutralisation mit Soda fällt ein dunkelblaues Pulver aus, das sich nach Lösen in heißem Eisessig beim Einengen wieder abscheidet. Es stellt nach dem Trocknen ein schwarzes, beim Reiben metallglänzendes Pulver dar, das durch Umlösen aus Akohol, in dem es nur schwer und unvollständig löslich ist, in krystallinischem Zustande erhalten wird[2]). Eine kalte wässerige Isatinlösung wird durch Pyrrol beim mehrtägigen Stehen völlig entfärbt[3]).

Pyrrol gibt mit Phenylglyoxylsäure und verdünnter Säure einen anfangs gelben Niederschlag, der sich in Äther mit grüner Farbe löst, die nach einiger Zeit ins Tiefviolette übergeht[4]). (Vgl. auch unter Pyrrolblau, S. 1393.) Eine essigsaure Lösung von Phenanthrenchinon bildet mit Pyrrol einen braunen, sich in Chloroform mit roter Farbe lösenden Niederschlag[3]). Pyrrol vermag mit Chinonen Farbstoffe zu bilden. Eine wässerige Chinonlösung liefert einen violetten, in Wasser löslichen Niederschlag. Er läßt sich mit Äther extrahieren und wird durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden; ungemein leicht veränderlich[5]). Die Pyrrolfarbstoffe sind mit Ausnahme des Isatinproduktes überhaupt nur wenig beständig[4]). Pyrrol und verdünnte Schwefelsäure, zu einer wässerigen Benzochinonlösung gefügt, bildet einen dunkelgrünen, in Äther unlöslichen Niederschlag[5]). 1 Tropfen Pyrrol gibt beim Kochen mit wenigen Kubikzentimetern einer nicht zu verdünnten wässerigen Alloxanlösung eine grüne und dann violettblaue Farbe, die beim Abkühlen der Lösung in Rot übergeht, das beim Versetzen mit Natronlauge ins Grüne und bald darauf ins Blaue umschlägt[6]); die Farbstoffbildung wird durch die Gegenwart von Spuren von Säuren, besonders von Mineralsäuren hervorgerufen. In neutraler oder schwach alkalischer Lösung entsteht dagegen das in weißen Blättchen sich abscheidende Pyrrolalloxan (vgl. dasselbe S. 1397). — Eine kalte salzsaure Pyrrollösung färbt sich auf Zusatz von Platinchlorid sogleich dunkel und scheidet nach wenigen Minuten in reichlicher Menge einen schwarzen, platinhaltigen Niederschlag ab[5]). Mit zweifach chromsaurem Kali bildet Pyrrol einen schwarzen Niederschlag. Beim Erwärmen der salzsauren Pyrrollösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht zunächst Grünfärbung und dann geringe Abscheidung eines schwarzen Pulvers[7]). Beim Kochen der salzsauren Pyrrollösung mit Eisenchlorid tritt erst grüne und dann schwarze Färbung ein[7]). Wässerige Pyrrolaufschwemmungen, die nach Ansäuern (offenbar infolge von Polymerisation) braungelb werden, geben mit Chlorzinklösung Fluorescenzerscheinung, die derjenigen des Urobilins ähnelt. (Die zwischen 100 und 150° überdestillierenden Fraktionen des Tieröles geben ebenfalls mit einer alkoholisch-ammoniakalischen Chlorzinklösung die Fluorescenzerscheinung.) Ähnlichkeit der Absorptionsbänder am Spektrum des polymeren Pyrrolproduktes mit denjenigen des Urobilins, das nur etwas nach links verschoben ist. Das farbige Pyrrolprodukt gibt, ähnlich dem Urobilin, auch schwache Biuretprobe[8]).

Fällungsreaktionen: Die auf —18 bis —20° abgekühlte salzsaure Pyrrollösung gibt mit Phosphorwolframsäure einen weißen Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure einen

---

[1]) Victor Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2974 [1883]. — Victor Meyer u. Otto Stadler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1034 [1884].

[2]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 142 [1884].

[3]) Victor Meyer u. Otto Stadler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1035 [1884].

[4]) Victor Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2975 [1883].

[5]) Victor Meyer u. Otto Stadler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1034 [1884].

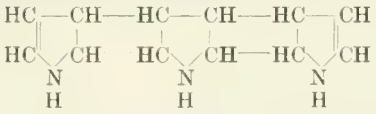
[6]) A. Agrestini, Boll. di Chim. e di Farmaceut. **41** [1902]; Chem. Centralbl. **1902** (I), 632. — L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1708 [1886].

[7]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 354 [1858].

[8]) J. Zaleski, Malys Jahresber. d. Tierchemie **35**, 404 [1905].

gelben Niederschlag, der sich sofort durch Reduktion bläut, mit gelbem Blutlaugensalz eine weiße krystallinische Fällung, die nach dem Waschen und Trocknen gelb und grün wird; mit rotem Blutlaugensalz eine grünschwarze Fällung; mit Jodkaliumjodquecksilber einen weißen, bald gelblich werdenden Niederschlag, mit Jodkaliumjodwismut eine orangerote Fallung, die im Kältegemisch bald krystallinisch erstarrt; mit Jodcadmiumjodkalium einen weißen, im Überschuß des Fallungsmittels löslichen Niederschlag; mit Jodjodkalium eine olige rotbraune Abscheidung. Von Platin- und Goldchlorid wird die verdünnte salzsaure Pyrrollösung nicht gefallt; wird jedoch konz. Goldlosung in eine Losung von Pyrrol in rauchende Salzlösung bei guter Kühlung (—20°) getropft, so entsteht eine gelbe Fällung, die sich fast sofort schwärzt [1]).

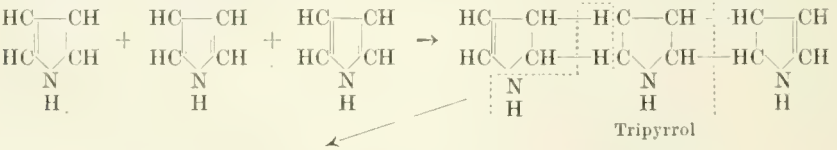
Derivate: Polymerisationsprodukte. Tripyrrol $(C_4H_5N)_3$



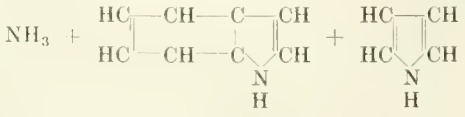
Darstellung: 25 ccm Pyrrol werden in 100 ccm 20proz. Salzsäure gelöst, dann wird mit etwa $^1/_2$ l kalten Wassers versetzt und nun allmählich verdünnter Ammoniak zugegeben, bis keine Vermehrung des amorphen Niederschlags mehr eintritt. Man filtriert schnell und schüttelt das Filtrat zweimal mit Äther aus. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten krystallisierendes Tripyrrol. Aus der ausgeschüttelten Lösung kann mittels wässeriger Pikrinsäurelösung noch mehr Tripyrrol in Form des Pikrates erhalten werden [2]). Wird auch durch Übersattigen einer aus Pyrrol durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhaltenen Lösung mit verdünntem Ammoniak als weiße, flockige Fällung erhalten [3]). Aus dem salzsauren Salze (vgl. unten) nach Übersättigen mit Ammoniak als amorpher, weißer, käsiger Niederschlag [3]).

Das Tripyrrol ist ein basischer Körper, der in den meisten Lösungsmitteln löslich ist; es gibt die gewöhnlichen Alkaloidreaktionen.

Das ölige oder auch erstarrte Tripyrrol erleidet beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit Wasser unter starkem Aufschaumen und unter Ammoniakentwicklung Veränderung, unter Bildung einer nach dem Erstarren durchsichtigen, amorphen, hellbraun gefärbten Glasmasse — wahrscheinlich nach der Gleichung $(C_4H_5N)_3 = NH_3 + C_{12}H_{12}N_2$. Bei starkerem Erhitzen, über 300°, tritt unter teilweiser Verkohlung weitere Veränderung ein; es destilliert ein Öl über, das aus Pyrrol und Indol besteht [4]). Die Indolbildung aus Pyrrol vollzieht sich also nach folgender Weise:



Tripyrrol



Indol

Indol kann auch aus irgend einem polymerisierten Pyrrol, unter Abspaltung von Ammoniak und Pyrrol, bei trockener Destillation erhalten werden. Reduktionsversuche mit dem Tripyrrol ergaben neben Ammoniak nur verharzte Produkte [5]). Tripyrrol spaltet bereits mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak ab.

[1]) Vgl. auch unter Metallverbindungen S. 1388.

[2]) M. Dennstedt u. F. Voigtländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 478 [1894].

[3]) M. Dennstedt u. J. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1478 [1888].

[4]) M. Dennstedt u. F. Voigtländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 479 [1894].

[5]) M. Dennstedt u. J. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1480 [1888].

Salze: Salzsaures Salz des Tripyrrols[1] $(C_4H_5N)_3 \cdot HCl$. Bildet sich beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in eine trockene ätherische Pyrrollösung und scheidet sich nach 1—2tägigem Stehen neben etwas amorpher Substanz in wohl ausgebildeten farblosen Krystallen ab, die sich am Licht färben. Löslich in Wasser und in Alkohol, zersetzt sich besonders beim Erwarmen der Losungen, daher auf die übliche Weise nicht umkrystallisierbar. Mit Platinchloridlösung entsteht ein hellgelbes Platindoppelsalz, mit Pikrinsäure ein hellgelber krystallinischer Niederschlag; beide Salze sind leicht zersetzlich. — Mit chromsaurem, ferro- und ferricyanwasserstoffsaurem Kalium werden braune, amorphe Niederschläge geliefert. Mit Jodkaliumlösung erhält man als weiße, krystallinische Fällung ein schwer lösliches, jodwasserstoffsaures Salz. — **Tripyrrolpikrat**[2] $(C_4H_5N)_3 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Scheidet sich auf Zusatz einer wässerigen Pikrinsäurelösung zur Tripyrrollösung aus. —

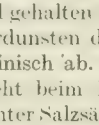
Höher polymerisierte Pyrrolprodukte: Das Tripyrrol ist noch einer weiteren Polymerisation fähig. Das krystallisierte Tripyrrol wird beim Aufbewahren in Äther schwer löslich. Dieses Produkt scheidet sich beim Umlösen aus Äthyl- oder Methylalkohol in derben, weißen Krystallnadeln ab, welche die elementare Zusammensetzung des Pyrrols haben und die bei 121° schmelzen[2]). Bei der Darstellung des Tripyrrols (Dennstedt und Zimmermann) konnte der alkalischen Losung durch Äther eine Substanz entzogen werden, die sich nach Verdunsten des Äthers zunächst als Öl, später in Form von Krystallnadeln abschied, und die ebenfalls für höher polymerisiertes Pyrrol gehalten wird. — Das Produkt ist in Alkohol, Äther, Chloroform usw. leicht löslich; beim Verdunsten der Losungsmittel scheidet es sich zunächst ölig und nach längerem Stehen krystallinisch ab.

Pyrrolrot[3])[4]) $C_{12}H_{14}N_2O$. Entsteht beim Behandeln des Pyrrols mit überschüssigen Säuren, z. B. beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, unter Wasseraufnahme und Ammoniakabspaltung nach der Gleichung: $3\,C_4H_5N + H_2O = C_{12}H_{14}N_2O + NH_3$. Scheidet sich in Form roter Flocken ab, die in konz. Losung zu einer gallertartigen Masse gestehen. Harz, von mehr oder weniger unkonstanter Zusammensetzung, die teils auf Zurückhalten kleiner Mengen Säuren, teils auf Zersetzung und Sauerstoffaufnahme zurückzuführen ist. Nimmt leicht an der Luft Sauerstoff auf, wodurch auch sein Farbenwechsel zu erklären ist. Frisch dargestellt ist es orangerot, später braunrot und braunschwarz gefärbt. Pyrrolrot ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Alkohol, aus welchem es sich beim Abkühlen in amorphen Flocken abscheidet. Wenig löslich in Äther. Unlöslich in Säuren und in Alkalien, die es aber bei längerem Kochen zersetzen. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung einer harzartigen Substanz oxydiert, schließlich entsteht Oxalsaure. Bei der trocknen Destillation des Pyrrolrotes erhält man ein Öl von äußerst unangenehmem Geruch; es gibt die Pyrrolreaktion. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt rasch. Oxydiert sich beträchtlich beim Erwärmen an der Luft[4]).

Pyrrolblau, Pyrrolindophenin. Pyrrol liefert mit Isatin und Schwefelsäure, analog den Thiophenverbindungen (Indopheninreaktion), blaue Farbstoffe (nach Victor Meyer). Beim Behandeln von Isatin in Wasser, mit Schwefelsäure und Pyrrol entsteht neben wenig Pyrrolblau B das **Pyrrolblau A**[5])[6]) $C_{24}H_{16}O_3N_4$; indigoblaues Pulver, löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzigvioletter Farbe. Das **Pyrrolblau B**[5])[6]) $C_{24}H_{16}N_4O_2$ bildet sich neben jenem aus einer Eisessig-Isatinlösung auf Zusatz von Schwefelsäure und Pyrrol bei 0°. Cantharidenglänzende Masse; loslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die allmählich unter Bildung von Pyrrolblau-B-disulfosäure ins Blaue übergeht[5]). (Vgl. auch unter Farbreaktionen, S. 1391.)

N-substituierte Pyrrolderivate:

Pyrrolkalium C_4H_4NK



Pyrrol löst Kalium unter Erwärmen und starker Wasserstoffentwicklung; beim Erkalten scheidet sich krystallinisches Pyrrolkalium ab. Bildet sich auch beim Kochen des Pyrrols

[1]) M. Dennstedt u. J. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1478 [1889].
[2]) M. Dennstedt u. F. Voigtländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 478 [1894].
[3]) H. Weidel u. G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 72 [1880].
[4]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 357 [1858].
[5]) C. Liebermann u. G. Häse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2847 [1895].
[6]) C. Liebermann u. R. Krauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2492 [1897].

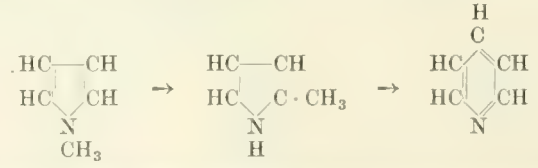
mit festem Kali: $C_4H_4NH + KOH = C_4H_4NK + H_2O$; es entstehen dabei zwei Schichten, von welchen die obere das etwas dunklere und feiner krystallinische Pyrrolkalium ist[1] [2]). Wird am besten dargestellt durch Einwirkenlassen von Kalium (11 g) auf Pyrrol (20 ccm) in Ligroin (160 ccm) unter anfänglicher Kühlung und danach folgender Erwärmung; dann wird schnell filtriert, mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen, im Wasserstoffstrom getrocknet und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Pyrrolkalium gibt beim Behandeln mit einer ätherischen Bromlösung eine in Nadeln krystallisierende, bromhaltige Verbindung. Bei direkter Einwirkung von Bromdämpfen auf Pyrrolkalium entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und es bildet sich eine grünschwarze, fast vollständig verkohlte Masse[3]).

Pyrrolkalium reagiert leicht mit zahlreichen Verbindungen unter Ersetzung des Kaliums. Mit Halogenalkylen entstehen (u. a. vorwiegend) N-Alkylpyrrole (vgl. unten). Reagiert mit Tetrachlorsilicium, $SiCl_4$, unter Bildung von Silicotetrapyrrol (farblose Prismen)[4]). Reagiert heftig mit Siliciumchloroform je nach den Versuchsverbindungen, unter Bildung des Monopyrrolderivates, $C_4H_4N \cdot SiHCl_2$, und des Tripyrrolderivates $SiH(NC_4H_4)_3$ [5]).

Pyrrolnatrium entsteht nur sehr schwierig aus Pyrrol und Natrium beim Erwärmen unter geringer Gasentwicklung[6]). Ätznatron wirkt in der angegebenen Weise gar nicht auf Pyrrol ein[2]).

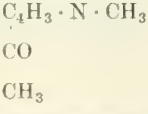
N-Alkylpyrrole wurden größtenteils aus Pyrrolkalium und Halogenalkylen, neben den entsprechenden C-Alkylpyrrolen, gewonnen. Nach C. U. Zanetti[7]) nimmt die Menge der dabei sich bildenden tertiären Alkylpyrrole mit dem zunehmenden Gehalt an Kohlenstoff der betreffenden Jodalkyle ab.

N-Methylpyrrol (1-Methylpyrrol) $C_5H_7N = C_4H_4N \cdot CH_3$. Entsteht bei der Destillation von schleimsaurem Methylamin, u. a. neben Dimethylcarbopyrrolamid[8]). Aus Pyrrolkalium[9]) mit Jodmethyl zunächst einfach unter Belassen im zugeschmolzenen Rohr, dann, nachdem die Reaktion beendet erscheint, unter mehrstündigem Erhitzen auf 100°. Es wird mit Wasserdampfen destilliert, das Destillat ausgeäthert und die in Äther aufgenommene Substanz destilliert (zunächst wird die bei 100—125° übergehende Flüssigkeit aufgefangen). Farblose, pyrrolähnlich riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,9203 bei 10° C. Siedep. 114—115° (Quecksilberfaden im Dampf) bei einem Druck von 747,5 mm. Methylpyrrol verändert sich leicht am Licht und an der Luft. Liefert beim Durchleiten durch schwachglühende Rohren N-Methylpyrrol neben ca. 10% Pyridin, das durch pyrogene Umwandlung aus jenem unter Einschiebung des Methylkohlenstoffs hervorgeht[10]):



N-Methylpyrrol gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei mehrstündigem Erhitzen zum Sieden das

Pseudoacetylmethylpyrrol[11])



ein Zeichen, daß die Acetylgruppe auch in Pyrrol, dessen Imidwasserstoff durch Methyl ersetzt ist, eingeführt werden kann. Pseudoacetylmethylpyrrol ist eine bei 200—202° siedende,

[1]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 352 [1858].
[2]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 173 [1886].
[3]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2582 [1882].
[4]) J. Emerson Reynolds, Journ. Chem. Soc. **95**, 505 [1909].
[5]) J. Emerson Reynolds, Journ. Chem. Soc **95**, 508 [1909].
[6]) N. Lubavin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 99 [1869].
[7]) C. U. Zanetti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2515 [1889].
[8]) Chichester A. Bell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1866 [1877].
[9]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2951 [1884].
[10]) Amé Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1947 [1905].
[11]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2952 [1884].

in Wasser wenig lösliche, riechende Flüssigkeit; ihre Dämpfe röten einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan. Liefert, mit Silbernitratlösung und einigen Tropfen Ammoniak erwärmt, einen Silberspiegel.

N-Methyl-C-diacetylpyrrol[1]) $C_4H_2(COCH_3)_2 \cdot NCH_3$, in welchem die beiden C-Acetylgruppen wahrscheinlich in α-Stellung stehen, entsteht aus N-Methylpyrrol beim 8stündigen Erhitzen mit 10 T. Essigsäureanhydrid auf 250°. Farblose, bei 133—134° schmelzende Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser, in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol.

N-Methylpyrrol gibt beim Erhitzen mit Jodmethyl bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali auf 120° oder besser 140° ein Gemisch von basischen Produkten und höheren Pyrrolen, darunter das

Trimethylpyrrol[2]) = **N-Methyl-C-dimethylpyrrol** $C_7H_{11}N$; flüssig.

N-Äthylpyrrol[3]) $C_4H_4N \cdot C_2H_5$. Entsteht aus Pyrrolkalium und Äthyljodid bzw. aus Pyrrol, Jodäthyl und Kalium bei gelindem Erwarmen, neben C-Äthylpyrrolen. Flüssigkeit. Siedep. 131°.

N-Propylpyrrol[4]) $C_4H_4N \cdot C_3H_7$. Aus Pyrrolkalium und Propyljodid neben isomerem C-Propylpyrrol. Farblose, riechende Flüssigkeit mit dem Siedep. 145,5—146,5° C bei 755,8 mm.

N-Allylpyrrol[5]). Aus Pyrrolkalium und Allylbromid in Äther. Ungefärbtes oder schwach gelbes Öl, das bei 48 mm bei 105° siedet und sich an der Luft leicht bräunt und verharzt.

N-Benzylpyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Pyrrolkalium und Benzylchlorid[6]); in guter Ausbeute durch trockene Destillation eines innigen Gemisches von Schleimsäure und Benzylamin[7]). Leicht schmelzbare Masse; bildet bei Handwärme eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft und am Licht gelb färbt. Siedep. 247° (unkorrigiert) bei 765 mm. Riecht nicht unangenehm. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther[6]).

Silicatetrapyrrol[8]) $C_{16}H_{16}N_4Si = Si(NC_4H_4)_4$. Entsteht aus Pyrrolkalium und Siliciumtetrachlorid, beide in Petroläther suspendiert. Farblose Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 173,4° (korr.); bei höherem Erhitzen tritt Verkohlung ein. Schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther; wird durch Alkali zersetzt. Siliciumtetrachlorid und Pyrrol wirken auch in Benzollösung nur langsam aufeinander ein; es bildet sich etwas Tripyrrol (vgl. S. 1392), aber kein Silicatetrapyrrol.

Halogenderivate vgl. S. 1397.

C-substituierte Pyrrolderivate.

Homopyrrole, C-Methylpyrrole $CH_3 \cdot C_4H_3 \cdot NH$. 2-Methylpyrrol (α-Methylpyrrol) und 3-Methylpyrrol (β-Methylpyrrol) finden sich unter den Destillationsprodukten des tierischen Teeröls[9]) in der zwischen 150° und 220° siedenden Fraktion[10]). Leicht veränderliche Flüssigkeiten. Homopyrrol bildet Kaliumverbindung[10]). Das Homopyrrol des tierischen Teeröls siedet nach Weidel bei 145,5°[11]).

C-Dimethylpyrrole $C_4H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH$, beißend riechende Flüssigkeiten und Trimethylpyrrole $C_7H_{11}N$, an Luft und am Licht leicht veränderliche Flüssigkeiten. Kommen ebenfalls im Tieröl in der zwischen 150° und 220° übergehenden Fraktion vor[12]). Das Dimethylpyrrol des Tieröls geht nach Weidel bei 165° über[11]).

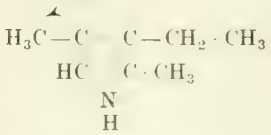
Von C-Alkylpyrrolverbindungen verdient Beachtung als biochemisch wichtige Verbindung das **Hämopyrrol** = α-Methyl-β,β′-methyläthyl-pyrrol, da es in nahen chemischen Beziehungen zum Blutfarbstoff steht. Es wurde durch energische Reduktion aus dem Hämatoporphyrin erhalten, das beim Behandeln des Hämins mit Bromwasserstoffsäure und Wasser entsteht. Die Bildung des Hämopyrrols aus Hämin vollzieht sich demnach in folgender Weise[13]):

---

[1]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1368 [1887].
[2]) G. L. Ciamician u. F. Anderlini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 656 [1889].
[3]) Chichester A. Bell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 935 [1876].
[4]) C. U. Zanetti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2518 [1889].
[5]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2581 [1882].
[6]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1369 [1887].
[7]) Amé Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1947 [1895].
[8]) J. Emerson Reynolds, Journ. Chem. Soc. **95**, 505 [1909].
[9]) H. Weidel u. G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 77 [1880].
[10]) G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1054 [1881].
[11]) H. Weidel u. G. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 76ff. [1880]. — Vgl. auch Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins. S. 17.
[12]) H. Weidel u. G. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 78 [1880].
[13]) Vgl. u. a. William Küster, Das Hämatin und seine Abbauprodukte. In E. Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 617 [1910]. Ferner B. v. Reinbold, Farbstoffe d. Tierwelt, in diesem Handlexikon. Band VI.

$$\underset{\text{Hämin}}{C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl} + 2\,HBr + 2\,H_2O = \underset{\text{Hämatoporphyrin}}{C_{34}H_{38}N_4O_6} + FeBr\,2\,Cl$$

liefert bei energischer Reduktion



Hämopyrrol

Das Hämopyrrol läßt sich weiter mit der Maleinsäure in Zusammenhang bringen. Durch Oxydation (des Hämatins usw.) gelangte man zu den Hämatinsäuren, zu dioxydierten Methyl-äthyl-Methylpyrrolverbindungen, und zwar zu einem Imid der dreibasischen Hämatinsäure, das unter Kohlensäureabspaltung das Anhydrid der Methyläthylmaleinsäure liefert.

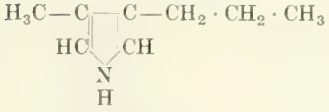
Der Abbau des Blutfarbstoffes vollzieht sich also über die genannten Pyrrolkörper bis zum Maleinsäurederivat auf folgendem Wege:

Hämoglobin
wird durch Säuren gespalten in

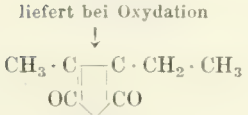
Globin — Hämochromogen
liefert bei Luftzutritt
↓
$C_{34}H_{33}O_5N_4Fe$
Hämatin

salzsaurer Ester — bei Oxydation

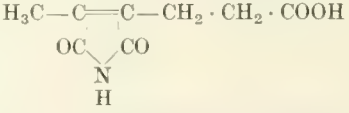
$C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl$
Hämin
mit Bromwasserstoffsäure behandelt
↓
$C_{34}H_{38}N_4O_6$
Hämatoporphyrin
liefert bei energischer Reduktion
↓



Hämopyrrol
liefert bei Oxydation
↓

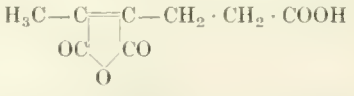


Methyl-äthyl-Maleinsäureimid

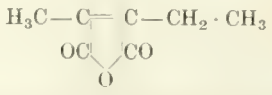


Imid der dreibasischen Hämatinsäure

und

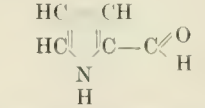


Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure
liefert unter CO_2-Abspaltung
↓



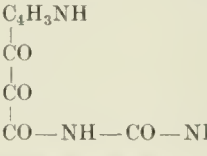
Anhydrid der Äthyl-Methylmaleinsäure

α-Pyrrolaldehyd[1]) $C_5H_5 \cdot NO = HN \cdot C_4H_3 \cdot CHO$



Entsteht aus Pyrrol, wässeriger Kalilösung und Chloroform sowohl beim Erwärmen als bereits in der Kälte. Krystallisiert in langen, lichtbrechenden Prismen. Schmelzp. 45°. Leicht löslich in Wasser. In den üblichen organischen Solventien, mit Ausnahme des Petroläthers, in dem es sich schwer löst, schon in der Kälte leicht löslich. Bildet prächtig krystallisierende Hydrazone, ein schwer lösliches Oxim $C_4H_4N \cdot CH : NOH$ und schwer lösliches, in atlasglänzenden Blättern krystallisierendes Pyrrolaldehyd-Natriumbisulfit $C_4H_4N \cdot CH \begin{matrix} SO_3Na \\ OH \end{matrix}$.

Pyrrolalloxan[2]) $(C_4H_3NH) \cdot (C_4H_3N_2O_4)$, jedenfalls:

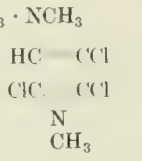


Bildet sich aus 1 Mol. Alloxan in wässeriger Lösung und 1 Mol. Pyrrol unter Zusatz von wenig Natriumcarbonat. Scheidet sich beim Abkühlen in Form weißer Blättchen ab; aus Alkohol in Nadeln. Unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Ziemlich leicht zersetzlich. Zersetzt sich beim Erwärmen ohne vorher zu schmelzen. Bildet beim Erhitzen mit verdünnten Säuren einen violetten Farbstoff. Wird durch kalte wässerige Kalilauge unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak in das unbeständige, in Äther lösliche und aus Essigäther in weißen Blättchen krystallisierende Pyrrylmesoxylamid (?) $C_4H_3NH \cdot C_3O_3H_2N$ übergeführt. Pyrrol liefert mit einigen Tropfen einer Alloxanlösung eine violettblaue und schließlich rote Lösung (vgl. unter Farbreaktionen, S. 1391). Eine C-Kombination mit dem Pyridinring ist das Pyridylpyrrol, das besonderes biochemisches Interesse verdient, da es die Muttersubstanz des Nicotins darstellt. Nicotin ist 1-Methyl-2-β-Pyridylpyrrolidin. Vgl. unter Pyridin, S. 1430.

Von den zahlreich dargestellten **Pyrrolhalogenderivaten,** die, besonders wenn unvollständig substituiert, mehr oder weniger unbeständig sind, seien als wichtigste die folgenden angeführt:

Trichlorpyrrol[3]) [4]) $C_4H_2NCl_3$. Bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem Sulfurylchlorid auf in trockenem Äther aufgenommenes Pyrrol. Öl; bräunt sich schnell am Licht. Zersetzlicher als das Tetrachlorpyrrol. Das Trichlorpyrrol gibt mit Jodmethyl (und Methylalkohol) das

Trichlor-N-methylpyrrol[5]) $C_4HCl_3 \cdot NCH_3$



Farblose, ölige Flüssigkeit.

Trichlorpyrrol und Brom liefert Chlorbrommaleinimid. Schmelzp. 196°. Zur Darstellung wird Pyrrol in Äther gelöst, mit SO_2Cl_2 behandelt, der Ätherrückstand in Essigsäure gelöst und mit Brom erwärmt. Primär ist dabei die Bildung von C_4Cl_3BrNH und dann von C_4Cl_3BrNBr anzunehmen[6]).

---

[1]) Eugen Bamberger u. G. Djierdjian, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 536 [1890].

[2]) G. L. Ciamician u. Magnaghi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 106 [1886]. — G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1708 [1886].

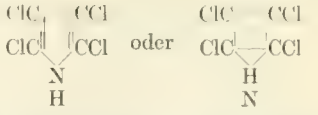
[3]) G. Mazzara u. A. Borgo, Gazzetta chimica ital. **34** (I), 253 [1904].

[4]) G. Mazzara u. A. Borgo, Gazzetta chimica ital. **34** (I), 414 [1904].

[5]) G. Mazzara u. A. Borgo, Gazzetta chimica ital. **34** (I), 255 [1904].

[6]) G. Mazzara u. A. Borgo, Gazzetta chimica ital. **34** (II), 125 [1904].

Tetrachlorpyrrol C_4Cl_4NH

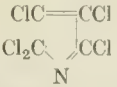


Bildung und Darstellung von Tetrachlorpyrrol: Durch Reduktion von Pentachlorpyrrol in ätherischer Lösung mittels Eisessigs und Natriumamalgams[1]). Durch Einwirkung von Zink und Essigsäure auf das Perchlorid des Perchlorpyrokolls $C_{10}Cl_{14}N_2O_2$ (jedenfalls sekundär aus dem Tetrachlorid der Trichlorcarbopyrrolsäure $C_4Cl_3(COOH)Cl_4NH$, unter Zerfall des letzteren in Kohlensäure und das Tetrachlorid des Trichlorpyrrols, das sofort durch nascierenden Wasserstoff in Tetrachlorpyrrol übergeht)[2]). Darstellung durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Pyrrol: Pyrrol wird mit einer verdünnten Lösung von unterchlorigsaurem Natron geschüttelt; nach 12stündigem Stehenlassen wird mit Wasserdampf destilliert, der Rückstand der Destillation nach Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure erneut der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Tetrachlorpyrrol destilliert als ein im Kühlrohr erstarrendes Öl über. Nebenbei entsteht außer Ammoniak, anderen gechlorten Pyrrolen (?) auch Dichlormaleinsäure, die aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation als Anhydrid vom Schmelzp. 119—120° erhalten wird[3]). Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron kann auch Oxydation bis zur Dichloressigsäure stattfinden[4]). Pyrrol und unterchlorigsaures Kali liefern nur hauptsächlich Dibrommaleinimid (Schmelzp. 225°)[5]). Synthese aus Dichlormaleinimid mittels PCl_5: 3 g Imid werden mit 12 g PCl_5 im Rohr während 8 Stunden auf ca. 160° erhitzt. Der in Wasser gebrachte Inhalt wird der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Gesamtdestillat wird mit Äther extrahiert, der Ätherrückstand in Eisessig gelöst und diese Lösung mit Wasser und Zinkstaub versetzt, wobei sofort lebhafte Reaktion stattfindet. Man erhitzt noch 2 Stunden lang gelinde, verdünnt dann mit Wasser und destilliert im Wasserdampfstrom. Das übergehende Öl, das Tetrachlorpyrrol, erstarrt sofort im Kühlrohr krystallinisch; es schmilzt, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 110° unter Zersetzung[6]). Darstellung von Tetrachlorpyrrol aus Pyrrol oder Pyrrolcarbonsäuren mit Chlor in alkoholischer Lösung[7]). Durch Behandeln einer absolut ätherischen Pyrrollösung mit Sulfurylchlorid bei 0°; man läßt dann noch 2 Tage stehen und gießt auf Eis[8]).

Eigenschaften: Tetrachlorpyrrol[9]) schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Krystallisiert aus Petroläther in langen, seidenglänzenden Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, Äther; wenig löslich in Wasser. Sehr flüchtig. Riecht eigentümlich, ähnlich dem Tetrajodpyrrol und dem Tribromphenol. Leicht veränderlich, wird bereits beim Aufbewahren nach einigen Tagen braun und schwarz. Verhält sich wie eine schwache Säure; die alkoholische Lösung rötet Lackmuspapier schwach. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, fällt auf Zusatz von Säure unverändert aus. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat eine weiße Fällung. Wird von Salpetersäure völlig oxydiert. Mit konz. Schwefelsäure gibt Tetrachlorpyrrol, selbst in Spuren, beim gelinden Erwärmen eine intensiv rotbraun gefärbte Lösung, die mit wenig Tropfen Wasser eine violette Färbung und mit viel Wasser eine grüne Lösung oder Fällung liefert; dieser Niederschlag löst sich in Kalilauge mit intensiv orangegelber Farbe (sehr charakteristisch!). Tetrachlorpyrrol ist beständig gegen Natriumamalgam, sowie gegen Kalilauge und Zinkstaub; wird vom letzteren erst beim Kochen und bei starker Konzentration angegriffen[10]).

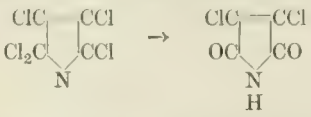
[1]) R. Anschütz u. Georg Schroeter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **295**, 84 [1897].
[2]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2390 [1883].
[3]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1743 [1884].
[4]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1763 [1885].
[5]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1745 [1884].
[6]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2397 [1883].
[7]) Kalle & Co., D. R. P. Kl. 22, Nr. 38 423 [1886]. — P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 223 [1888].
[8]) G. Mazzara, Gazzetta chimica ital. **32** (I), 512 [1902].
[9]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2391 [1883].
[10]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 555 [1884].

Pentachlorpyrrol C_4Cl_5N



Pyrrol (10 g) wird in wasserfreiem Äther (250 g) aufgenommen und nach dem Abkühlen mit Sulfurylchlorid (120 g) versetzt[1]).

Entsteht auch in guter Ausbeute durch Erhitzen von Dichlormaleinimid (8 g) mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid (20 g) im Einschmelzrohr während 3—4 Stunden auf 160 [2]). Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep. 209 [1]); unter 150 mm Druck bei 142 [1]) und unter ca. 10 mm 90,5 [2]). In kaltem Wasser unlöslich. Reagiert heftig mit Alkohol unter Salzsäureentwicklung und Bildung von Dichlormaleinimid, das auch beim Kochen des Pentachlorkörpers mit Wasser entsteht:



Dichlormaleinimid

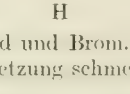
Pyrrolperchlorid[3]) C_4Cl_7N. Entsteht aus Dibrommaleinimid. Schmelzp. 70—73°. Opalartige, wachsweiche Masse. Gibt mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure und Zinkstaub leicht Tetrachlorpyrrol (vgl. S. 1398).

Tetrabrompyrrol C_4Br_4HN. Entsteht beim Behandeln von Pyrrol oder von Pyrrolcarbonsäuren mit Brom im freien oder nascierenden Zustande[4]). Aus Alkohol weiße Krystalle; schmelzen noch nicht bei 250°. Liefert mit Bromwasser Dibrommaleinimid (Schmelzp. 226°)[5]); (Das letztere entsteht ebenfalls bei Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Pyrrol). Stickstoff wird unter diesen Bedingungen nicht eliminiert[6]).

Chlorbrom-Pyrrolderivate: Monochlortribrompyrrol[7]) C_4ClBr_3HN. Aus Pyrrol, in Äther und Sulfurylchlorid. Rosa gefärbte, prismatische Krystalle, die sich gegen 100° zersetzen. Löslich in konz. Schwefelsäure unter Grünfärbung, die schließlich in der Wärme in Violett übergeht und dann verschwindet.

Dichlordibrompyrrol $C_4HNCl_2Br_2$ (die beiden Chloratome in α-Stellung)[7]). Aus Pyrrol, Sulfurylchlorid und Brom, besser durch Einwirkung von Bromdämpfen auf eine alkoholisch-ätherische Dichlorpyrrollösung im Kohlensäurestrom[8]). Glänzende Schuppen oder Flocken, die bei 100° erweichen und sich zwischen 100° und 113° zersetzen. Liefert mit Schwefelsäure beim Erwärmen eine grüne Lösung, die schließlich violett wird und mit Wasser einen grünblauen Niederschlag gibt.

Trichlormonobrompyrrol[9]) CCl_3BrNH



Wird erhalten aus Pyrrol, Sulfurylchlorid und Brom. Farblose, monokline Prismen, die sich bei 105° bräunen und bei 115° mit Zersetzung schmelzen. Die Substanz färbt sich leicht am Licht, auch in Lösungen.

Tetrajodpyrrol $C_4J_4 \cdot NH$. Aus Pyrrolkalium und Jod[10]). Das reine Tetrajodpyrrol ist ziemlich beständig. Zersetzt sich erst nach längerem Stehen am Lichte unter Dunkelfärbung[11]).

[1]) G. Mazzara, Gazzetta chimica ital. **32** (II), 30 [1902].
[2]) R. Anschütz u. Georg Schroeter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **295**, 82 [1897]
[3]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 555 [1884].
[4]) Kalle & Co., D. R. P. Kl. 22, Nr. 38 423 [1886]. — P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 223 [1888].
[5]) G. Plancher u. E. Soncini, Gazzetta chimica ital. **32** (II), 465 [1902].
[6]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1763 [1885].
[7]) G. Mazzara, Gazzetta chimica ital. **32** (II), 313 [1902].
[8]) G. Mazzara u. A. Borgo, Gazzetta chimica ital. **35** (I), 477 [1905].
[9]) G. Mazzara, Gazzetta chimica ital. **34** (II), 178 [1904].
[10]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2582 [1882].
[11]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1766 [1885].

Jodkörper ist sehr leicht zersetzlich; bereits beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene findet Ausstoßung von Joddämpfen und Bildung einer kohligen Masse statt. Zersetzt sich zwischen 140° und 150°. Seine Dämpfe und die alkoholische Lösung besitzen einen eigentümlichen Geruch. Löslich in 5000 T. Wasser, in 2 T. Äther. 100 T. Alkohol von 90% lösen bei 15° 5,8 T.; die Lösung ist schwach gelb gefärbt[1]). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Eisessig. Nicht löslich in Säuren. Mit Salzsäure gekocht, findet Gelb-, Grünfärbung und Schwarzung unter Jodentwicklung statt. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung erhält man eine grüne Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure intensiv rot gefärbt. Mit konz. Schwefelsäure erwärmt, bildet es unter Jodabscheidung in Form eines feinglänzenden Pulvers eine dunkelgrüne und schließlich schmutzig violette Lösung[2]). Molekulare Verbrennungswärme: bei konstantem Vol. 503,3 Cal., bei konstantem Druck 503,1 Cal. Bildungswärme aus den Elementen —91,4° [3]). Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge unter stürmischer Reaktion Pyrrol[4]). Unlöslich in wasseriger Kalilauge; wird von metallischem Kalium oder Natrium zerstört. Hat phenolähnlichen Charakter; das eingetretene Jod verleiht dem Imidwasserstoff (schwach) saure Eigenschaften. Liefert Alkaliverbindungen. — Tetrajodpyrrol ist als Jodol im Handel.

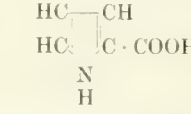
Tetrajodpyrroltetrachlorid[4]) $C_4HNCl_4J_4$. Entsteht aus Tetrajodpyrrol und Chlor. Gelbes Pulver, verliert leicht 1 Atom Chlor und geht in

Tetrajodpyrroltrichlorid[4]) $C_4HNCl_3J_4$ über. Schmelzp. 158° –159°. Bei 185° Zersetzung unter Jodentwicklung.

Andere Pyrrolderivate: Triphenylmethanpyrrol[5]) (Doppelverbindung) $CH(C_6H_5)_3 \cdot C_4H_4NH$. Krystalle; verlieren bereits an der Luft leicht Pyrrol.

Jodmagnesiumpyrrol.[6]) Entsteht durch tropfenweises Zufügen von Pyrrol (6,7 g), das im doppelten Volumen wasserfreien Äthers aufgenommen ist, zu Jodmethyl (14,2 g) und Magnesiumband (2 g), ebenfalls in Äther; wird durch Pyridinzusatz in Form der Pyridinverbindung $C_{14}H_{14}N_3JMg$ als gelbes Pulver abgeschieden. Färbt sich am Licht; zersetzt sich mit Wasser. Wichtig für Synthesen (zur Darstellung von α-Alkyl-Pyrrylketonen).

Pyrrolcarbonsäuren. Lassen sich auf gleiche Weise aus Pyrrol gewinnen, wie die Carbonsäuren aus Phenol erhalten werden. Alkylpyrrole werden durch Schmelzen mit Kali in die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren übergeführt. Die α-Carbopyrrolsäure oder 2-Carbopyrrolsäure $C_5H_5NO_2$



wird auch aus schleimsaurem Ammonium durch Erhitzen auf 300° und durch Zerlegen des gebildeten Carbopyrrolamides mittels Baryts dargestellt[7]). Durch Erhitzen von Pyrrol mit Ammoniumcarbonat und Wasser im Rohr auf 130—140° [8]). Aus dem Pyrrokoll, dem Iminanhydrid der Pyrrol-α-Carbonsäure

durch Kochen mit Kalilauge[9]). Aus Pyrrolaldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Natronlauge[10]). Schneeweiße Krystallblättchen aus Wasser. Schmelzp. 208,5°

[1]) G. L. Ciamician, Gazzetta chimica ital. **16**, 544 [1886].
[2]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1767 [1885].
[3]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130** (I), 1101 [1900].
[4]) Emil Alphonse Werner, Journ. Chem. Soc. **89**, 1635 [1906].
[5]) Harold Hartley u. Noel Thomas, Journ. Chem. Soc. **89**, 1024 [1906]. — G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4242 [1904].
[6]) Bernardo Oddo, Gazzetta chimica ital. **39** (I), 649 [1909]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1012 [1910].
[7]) Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 270 [1860].
[8]) G. L. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1150 [1884].
[9]) H. Weidel u. G. L. Ciamician, Monatshefte f. Chemie **1**, 279 [1880].
[10]) Eug. Bamberger u. G. Djierdjian, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 541 [1900].

mit lebhaftem Aufschäumen. Bildung eines nadeligen Sublimates. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther[1]).

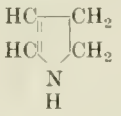
Die Pyrrolcarbonsäuren spalten leicht, z. B. beim Kochen mit Wasser, oft schon bei gelindem Erwärmen, Kohlensäure ab und gehen in Pyrrolbasen über; bei den Halogenpyrrolcarbonsäuren findet bei der Abspaltung des Kohlendioxydes weitere Zersetzung statt[2]).

Pyrrolin. α-,β-Dihydropyrrol.

Mol.-Gewicht 69,066.

Zusammensetzung: 69,50% C, 10,22% H, 20,28% N.

C_4H_7N.



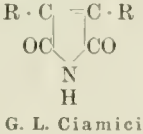
Über Konstitutionsformel vgl. auch unten.

Einleitung.

Das Pyrrolin nimmt als dihydriertes Pyrrol eine Mittelstufe zwischen Pyrrol und Pyrrolidin ein. Infolgedessen kann es in biochemischer Hinsicht auch zu den Naturprodukten, die sich vom Pyrrol und vom Pyrrolidin ableiten, gebracht werden. Es sei daher an dieser Stelle auf das in der Einleitung zum Pyrrol (S. 1379) und zum Pyrrolidin (S. 1406) Gesagte verwiesen.

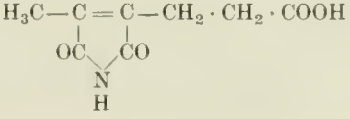
N-Methylpyrrolinverbindungen wurden von Amé Pictet und G. Court[3]) aus Tabakblättern und höchstwahrscheinlich auch aus den Früchten des schwarzen Pfeffers isoliert.

Besonderes biochemisches Interesse verdienen die substituierten Diketo-Δ_3-Pyrroline vom Typus



(Nach G. L. Ciamician)[2])

Diese Verbindungen, Maleinimidkörper, stehen dem Hämatin sehr nahe. Durch Oxydation desselben wurde das Imid der dreibasischen Hämatinsäure, ein Methylpropionsäure-Maleinsäureimid, von der Zusammensetzung



Vgl. auch S. 1396.

Beim Abbau des Hämatins muß im Zusammenhange des Blattfarbstoffes gedacht werden. Auch das Chlorophyll konnte man — über Chlorin- und Porphyrinkörper — zu Pyrrol- bzw. substituierten Pyrrolinkörpern und zwar ebenfalls zu Hämatinsäureimid und zu einer Methyläthylmaleinsäureimidverbindung abbauen[4]).

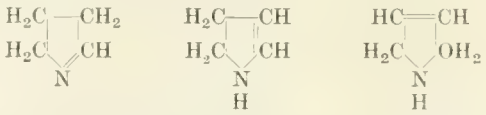
[1]) Eug. Bamberger u. G. Djierdjian, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 542 [1900].

[2]) G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4242 [1904].

[3]) Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].

[4]) R. Willstätter u. Jasuhiko Asahina, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **373**, 227 [1910].

Als hydriertes Pyrrol ähnelt das Pyrrolin in seinem basischen Charakter, wie das Pyrrolidin, den sekundären aliphatischen Aminen. Für das Pyrrolin kommen theoretisch folgende drei Konstitutionsformeln in Betracht:



von denen die letztangegebene als die übliche Konstitutionsformel angenommen wird. Die Benennung der einzelnen Ringatome wird auch hier so vorgenommen, daß das Stickstoffatom mit 1 und die Kohlenstoffatome von rechts nach links mit 2, 3, 4 und 5 oder mit α, β, β' und α' bezeichnet werden. Die Lage der ungesättigten Bindung wird dann durch die Präfixe Δ^1, Δ^2 oder Δ^3 angegeben[1]). Die in der üblichen Weise durch Reduktion aus Pyrrolderivaten entstehenden Pyrrolidinkörper können als Δ^3-Pyrroline angesehen werden[2]).

Spezieller Teil.

Vorkommen: Im tierischen Teer. (In Form eines N-Methylpyrrolins in den Tabakblättern und wahrscheinlich in Form eines C-Methylpyrrolins in den Früchten von Piper nigrum)[3]).

Bildung und Darstellung: Entsteht durch Reduktion von Pyrrol mit Essigsäure und Zinkstaub bei mehrstündigem Erwärmen (neben Ammoniak und Harz)[4]) [5]); nach der Thieleschen Theorie in folgender Weise als Δ^3-Pyrrolin:

Δ^3-Pyrrolin

Zur Darstellung wird Pyrrol mit Essigsäure (am besten mit 90proz.) und Zinkstaub mehrere Stunden lang gelinde am Rückflußkühler erwärmt; die Reaktion wird durch Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung vorteilhaft beschleunigt. Essigsäure und unangegriffenes Pyrrol werden dann auf dem Wasserbade im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, vom Zinkstaub filtriert, die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat des Schwefelzinkes unter Zusatz von Salzsäure zur Trockene verdampft und der resultierende braune Rückstand in Wasser gelöst und nach Zusatz eines Überschusses von Kalihydrat im Wasserstoffstrom destilliert. Das Destillat wird wieder mit Salzsäure versetzt, eingedampft, in wenig Wasser gelöst und erneut nach Zusatz von viel festem Kalihydrat destilliert. Der zuerst übergehende Anteil enthält fast das sämtliche Pyrrolin. Es wird aus der Flüssigkeit durch Ätzkali als Öl abgeschieden, vom Wasser getrennt, mit Ätzkali getrocknet und bei 90—91° destilliert. Ausbeute unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Pyrrols beträgt ca. 25%[4]). L. Knorr und P. Rabe[6]) reduzieren am besten, indem sie das Pyrrol in das kühl gehaltene Gemisch von Metall und Säure — z. B. Zink, Eisen, Zinn, Aluminium mit Salzsäure oder Zink mit Schwefelsäure usw. — eintropfen lassen (eine Modifikation, die nach Ciamician jedoch ohne wesentlichen Vorteil ist). Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll nicht über 20—25° betragen.

Die Reduktion von Pyrrol bzw. von Pyrrolkörpern zu Hydropyrrolen läßt sich auch gut mit Mineralsäuren mit Hilfe des elektrischen Stromes ausführen. Bedingung: Anwendung

[1]) G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3952 [1901].
[2]) Julius Schmidt, Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate. 1904. S. 88.
[3]) Amé Pictet u. G. Court, Bulletin de la Soc. chim. **1** (IV), 1001 [1907]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].
[4]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1536 [1883].
[5]) Vgl. G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 481 [1885].
[6]) Ludwig Knorr u. Paul Rabe, D. R. P. Kl. 12p, Nr. 116 335; Chem. Centralbl. **1901** (I), 71 [1901]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3497 [1901].

von sehr verdünnten Säuren und des Pyrrols im Überschuß; das letztere ist durch Rühren in guter Suspension zu halten. 40 g Pyrrol werden demnach in 800 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) suspendiert und unter fortwährendem Rühren, mit einem Strom von 1 Ampere auf den Quadratdezimeter mit Bleielektroden elektrolysiert, während die Anode in einer Tonzelle steht. Nach mehreren Stunden wird das Pyrrolin nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat zur Reinigung mit Salzsäure eingedampft. Ausbeute an Chlorhydrat 50 g. Aus dem salzsauren Salze wird die Base mit festem Ätzkali freigemacht und das Pyrrolin dann in Äther aufgenommen[1]).

Physiologische Eigenschaften:[2])[3]) Wirkung auf Kaltblüter: Beim Frosch erfolgte nach Injektion von 0,05 g Pyrrolinchlorhydrat nach 16 Stunden Lähmung, dann allgemeines Ödem und nach 10 Tagen der Tod. Nach Injektion von 0,07 g trat bereits innerhalb 1 Stunde völlige Lähmung ein. Perfusionsversuche mit dem isolierten Froschherz ergaben, daß 1 : 1000 Ringersche Lösung den Rhythmus verlangsamten und das Pulsvolumen vergrößerten; bei 1 : 250 trat bei Verlangsamung des Rhythmus eine starke Pulsvolumverminderung, verbunden mit Unregelmäßigkeit auf, die in systolischem Stillstande endigten. Erneute Perfusionen mit Ringerscher Lösung stellten den Normalzustand wieder her.

Wirkung auf Säugetiere: Bei Katzen riefen subcutane Dosen von 0,06 bis 0,1 g nur allgemeine Müdigkeit hervor; bei größeren Dosen wurde Kontraktion der Unterleibsmuskeln beobachtet. Der Urin gab in diesen Fällen keine Pyrrolreaktion. Dosen von 0,5 g und höher verursachten ernste Symptome. Es traten Würgbewegung und Erbrechen auf. Nach 7 Tagen war wieder normaler Zustand hergestellt. Der Urin gab bis zum vierten Tage Pyrrolreaktion und enthielt abwechselnd reichliche Mengen Eiweiß; Urobilin war ebenfalls bis zum vierten Tage nachweisbar. Der Urin enthielt außerdem Gallenfarbstoffe und war blutig; Zucker wurde nicht gefunden. Subcutane Injektion von 1 g bei einer Katze von 3,3 kg war tödlich; die Anfangssymptome waren die bereits oben angegebenen. Aber nach 24 Stunden traten klonische Krämpfe auf; sie konnten durch Inhalation von Chloroform abgekürzt werden. 48 Stunden nach Injektion erfolgte der Tod. Der kurz vor dem Tode gelassene Urin enthielt viel Eiweiß und gab undeutliche Pyrrolreaktion.

Wirkung auf den Kreislauf. Dosen unter 0,025 g übten nach intravenöser Injektion keinen Einfluß auf den arteriellen Blutdruck aus. 0,05 g verursachten einmal Ansteigen des Blutdruckes um $^1/_3$ seiner ursprünglichen Höhe; Vagusreizung bewirkte keinen Stillstand oder Hemmung des Herzens[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Base. Sekundäres Amin; stark basisch. Farblose Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Wasser. Raucht an der Luft[1]). Zieht Wasser und Kohlensäure aus der Luft an; im letzteren Falle entsteht eine feste, durch Anziehen von Wasser aber leicht zerfließliche Verbindung. Siedep. 90—91 (bei 750,5 mm Druck, Quecksilberfaden im Dampf)[5]); Siedep. 90 bei 748 mm Druck (Quecksilberfaden ganz im Dampf)[6]). Liefert mit nascierendem Wasserstoff behandelt — mit HJ und etwas amorphem Phosphor im Rohre auf 240—250 erhitzt — Pyrrolidin (Tetrahydropyrrol)[7]); bei der Reduktion entsteht u. a. auch ein Butylamin[8]). Volumgewicht $d_4^{20} = 0{,}9097$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4664$, Molekularrefraktion $M_{Na} = 21{,}02$[6]).

Salze: Chlorhydrat[5]) $C_4H_7N \cdot HCl$. Bildet sich in der ätherischen Lösung der Base mittels Chlorwasserstoffs als weißer, pulveriger Niederschlag. Leicht löslich in heißem Alkohol. Krystallisiert beim Erkalten in Form abgeplatteter Prismen aus. Zur Reinigung wird aus alkoholischer Lösung mit wasserfreiem Äther fraktioniert gefällt. Das Salz ist an der Luft zerfließlich. Schmelzp. 173—174°. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung

---

[1]) M. Dennstedt, D. R. P. Kl. 12p, Nr. 127 086 [1902].

[2]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **16**, 93 [1902]. Vgl. auch Einleitung zum Pyrrol, S. 1380.

[3]) J. Rehns, Arch. intern. de Pharmacodynamie **8**, 202 [1901]. — Vgl. G. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4250 [1904].

[4]) F. Anderlini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2512 [1889].

[5]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1536 [1883].

[6]) Ludwig Knorr u. Paul Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3497 [1901].

[7]) G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 483 [1885].

[8]) G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2079 [1885].

von Dämpfen, welche Fichtenspan rot färben. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° teilweise unter Bildung braungefärbter Körper[1]).

Platindoppelsalz[2]) $(C_4H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in Form eines orangeroten krystallinischen Niederschlags. Trikline Krystalle. Krystallisiert ohne Krystallwasser. Leicht löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt des Chloroplatinates bei 182 unter Zersetzung[3]).

Pyrrolinchloraurat[1]) $C_4H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Entsteht als goldgelber Niederschlag aus konz. salzsaurer Lösung auf Zusatz von Goldchlorid. In Wasser leicht löslich. Scheidet sich beim Eindunsten der wässerigen Lösung im Vakuum in Form kleiner Prismen oder undeutlicher Kryställchen ab. Zersetzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade unter Goldabscheidung. Schmelzp. 152°.

Pyrrolinpikrat[1]) $C_4H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Entsteht sowohl aus der freien Base als aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von wässeriger Pikrinsäurelösung. Aus Wasser gelbe Krystalle. Schmelzp. 156°. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Pyrrolinpikrolonat $C_{14}H_{15}O_5N_5$. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung in Form von gelben, rhombischen Platten ab. Schwer löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Äther. Bräunt sich von ca. 235° an und ist bei 260° unter Zersetzung geschmolzen[4]).

Pyrrolinbromid[5]). Aus dem Chlorid durch Behandeln mit etwas mehr als der entsprechenden Menge Brom. Liefert mit Platinchlorid das in orangegelben Nadeln krystallisierende Doppelsalz $(C_4H_7NBr_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$.

Derivate: Nitrosopyrrolin[2]) $C_4H_6N \cdot NO$. Entsteht auf Zusatz der berechneten Menge Kaliumnitrits zur Lösung des Pyrrolins in verdünnter Schwefelsäure. Nach Vertreiben der salpetrigen Säure durch Kochen wird mit Äther extrahiert. Das rückständige gelbe Öl wird im luftverdünnten Raum destilliert. Die nach dem Abkühlen erhaltene gelbe Krystallmasse wird zur Reinigung zwischen Filtrierpapier abgepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert. Nadeln. Schmelzp. 37—38°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Riecht besonders beim Erwärmen aromatisch. Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die charakteristische Reaktion der Nitrosamine. Beim starken Erhitzen tritt unter Verpuffung und Kohlebildung Zersetzung ein.

N-Methylpyrrolin[5]) $C_4H_6NCH_3$. N-Methylpyrrolin wurde in geringer Menge im rohen Tabaksafte aufgefunden[6]). Entsteht durch Reduktion des Methylpyrrols mittels Zinkstaubs und Essigsäure. Die Base wird über KOH destilliert. Siedep. 79—80°. Farbloses Öl von ammoniakalischem, unangenehmem Geruch; in jedem Verhältnis in Wasser löslich. — Chlorplatinat $(C_5H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelborangefarbige trimetrische Krystalle. Unschwer löslich in Wasser. — Chloraurat $C_5H_9N \cdot HAuCl_4$. Fällt als schwer löslicher, gelber Niederschlag aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Goldchlorid. Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in hochgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 190—191°[7]). — Methylpyrrolin geht beim Behandeln mit nascierendem Wasserstoff — mit JH und rotem Phosphor — in Methylpyrrolidin $C_4H_8NCH_3$ über[5]) [7]) [8]). — Bildet mit CH_3J Methylpyrrolinmethyljodid $C_4H_8NCH_3 \cdot CH_3J$, das mit Silberoxyd das Dimethylpyrrolinammoniumhydroxyd liefert[5]).

Ein dem Piperidin ähnelndes Methylpyrrolin C_5H_9N, mit CH_3 an Kohlenstoff gebunden, kommt in sehr geringer Menge wahrscheinlich in den Früchten von Piper nigrum vor[6]).

Dimethylpyrrolin, N-Methylpyrrolinmethyljodid $C_4H_6N \cdot CH_3 \cdot CH_3J$. Aus dem obenerwähnten N-Methylpyrrolin mittels Jodmethyls in methylalkoholischer Lösung[9]). Entsteht auch auf vorsichtigen Zusatz eines Überschusses von Jodmethyl zu einer methylalkoholischen

[1]) F. Anderlini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2512 [1889].
[2]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1536 [1883].
[3]) Ludwig Knorr u. Paul Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3497 [1901].
[4]) Ludwig Knorr u. Paul Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3498 [1901].
[5]) G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 481 [1885].
[6]) Amé Pictet u. G. Court, Bulletin de la Soc. chim. **1** (IV), 1001—1016 [1907]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].
[7]) G. L. Ciamician u. A. Piccinini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1789 [1897].
[8]) G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2079 [1885].
[9]) G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 492 [1885].

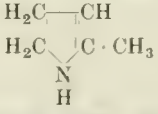
Pyrrolinlösung[1]). (Heftige Reaktion!) Zuletzt wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann das überschüssige Jodmethyl und der Methylalkohol abdestilliert und der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. gegen 286°. Löslich in Wasser. Die konz. wässerige Lösung gibt mit Platinchlorid nach Zusatz von wenig Alkohol einen hellgelben, pulverförmigen Niederschlag, der nach einigen Tagen in dicke orangefarbene Nadeln des Chloroplatinates mit Krystallwasser übergeht. Die wässerige Methylpyrrolinmethyljodid-Lösung wird durch Kali nicht zersetzt. Mit frischgefälltem Chlorsilber, in wässeriger Lösung behandelt, wird das entsprechende Chlorid gebildet; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Die Jodidlösung gibt mit Silberoxyd eine geruchlose, stark alkalische Lösung des Dimethylpyrrolinammoniumhydroxyds, die ohne Zersetzung bis fast zur Trockne eingedampft werden kann; bei der Destillation des Hydroxyds findet jedoch Zersetzung statt[1]).

Benzoylpyrrolin[2]) $C_6H_5CO \cdot C_4H_6N$. Entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Pyrrolin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im Rohre auf 110° während ca. 7 Stunden. Der flüssige Röhreninhalt wird mit Wasser behandelt, stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers bleibt die Base als olige Flüssigkeit zurück. Siedep. 160—161° bei ca. 2 mm Quecksilberdruck. In Alkohol und Äther leicht löslich; mit Wasser nicht mischbar. In verdünnter Salzsäure schwer, in konz. Salzsäure leicht löslich unter Bildung von krystallisierendem Chlorhydrat.

Benzylpyrrolin[2]) $C_4H_6N \cdot CH_2C_6H_5$. Durch Behandeln der freien Base mit der berechneten Menge Benzylchlorid. Siedep. der isolierten Base ungefähr 150°. — Golddoppelsalz $C_{11}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Entsteht durch Lösen der oligen Base in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Goldchlorid. Gelbe Nadeln, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 111° schmelzen.

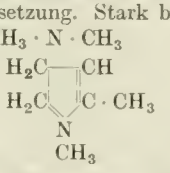
Durch Einwirkung von Benzylchlorid und Acetylchlorid auf Pyrrolin werden jedenfalls mehrere Wasserstoffatome des letzteren substituiert.

C-Substitutionsderivate: 2-Methylpyrrolin $C_4H_5CH_3 \cdot NH$ **- α-Methylpyrrolin**[3]) C_5H_9N



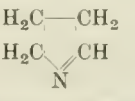
Aus Brompropylmethylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, mittels alkoholischen Ammoniaks unter Ersatz des Broms und Wasserabspaltung. Pyridinartig riechende Flüssigkeit. Siedet bei 110—160 mm Druck gegen 51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Bräunt sich bei längerer Aufbewahrung unter Zersetzung. Stark basisch.

1, 2-Dimethylpyrrolin[4]) $C_4H_5CH_3 \cdot N \cdot CH_3$



Entsteht aus demselben Keton mittels Methylamins; farblose, stark basische Flüssigkeit mit pyridinähnlichem Geruch.

Anmerkung: Ein zwischen dem Stickstoffatom und einem Kohlenstoffatom ungesättigtes Pyrrolin



bildet sich aus dem i-Prolin beim Behandeln mit Natriumhypochlorit unter Abspaltung von Kohlensäure (unter der Annahme, daß keine Wanderung der doppelten Bindung eintritt)[5]).

Eigenschaften: Zieht Kohlensäure an; geht mit Wasserdämpfen über; besitzt stark basischen, an Pyrrolidin erinnernden Geruch. In konz. Natronlauge unlöslich. Bildet mit Mercurichlorid in stark verdünnter Lösung einen weißen Niederschlag. — Das salzsaure Salz krystallisiert nur schwierig. In Alkohol löslich. Wird durch Äther als undeutlich krystallinische hygroskopische Masse gefällt.

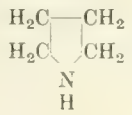
---

[1]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1536 [1883].
[2]) F. Anderlini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2512 [1889].
[3]) R. Hielscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 272 [1898].
[4]) G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 492 [1885].
[5]) K. Langheld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2373 [1909].

Pyrrolidin.
Tetrahydropyrrol. Tetramethylenimin, Pentazan.

Mol.-Gewicht 71,08.
Zusammensetzung: 67,53% C, 12,76% H, 19,71% N.

C_4H_9N.

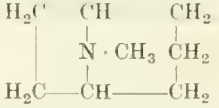


Einleitung.

Das Pyrrolidin ist erst in neuerer Zeit und bisher nur vereinzelt in der Pflanzenwelt aufgefunden worden. A. Ladenburg[1]) glaubte, daß das Pyrrolidin, nach dem Geruch zu urteilen, bei der Blüte der echten Kastanie (Castanea vesca) auftritt. Amé Pictet[2]) konnte es im Safte des Tabaks (Kentucki-Tabak) nachweisen. Von A. Pictet und G. Court[3]) wurde es aus dem Rohnicotin, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute (weniger als 0,3% der Gesamtmenge der Alkaloide) und höchstwahrscheinlich auch aus den Alkaloiden der Mohrrübenblätter isoliert. Unter der Annahme, daß das Pyrrolidin in den genannten Fällen auch als solches präexistierend vorhanden war — was kaum mehr zu bezweifeln ist — konnte es mit als das einfachste der bis jetzt bekannt gewordenen vegetabilischen Alkaloide betrachtet werden.

Indirekt kommt dem Pyrrolidin für die Biochemie eine bedeutende Rolle zu. Als Hydrierungsprodukt des Pyrrols und des Pyrrolins steht es in naher Beziehung zu wichtigen Naturprodukten, wie bereits früher (vgl. Pyrrol, S. 1379 und Pyrrolin, S. 1401) angedeutet wurde. Es ist hier lediglich noch seiner Bedeutung für die Alkaloidchemie zu gedenken. Wie die Forschungen, namentlich der letzten 15 Jahre ergeben haben, ist das Pyrrolidin mit Sicherheit als Stammsubstanz vieler und wichtiger Pflanzenalkaloide aufzufassen. Den Pyrrolidinring enthalten folgende Alkaloide[4]):

Die Alkaloide der Tropanreihe, zu denen Alkaloide der Solanaceen und der Cocapflanze gehören. Den Tropanen liegt ein Ringsystem zugrunde, das eine Kombination von hydriertem Pyrrol- und hydriertem Pyridinring darstellt, dessen Peripherie von 7 Kohlenstoffatomen gebildet wird; dem kombinierten Ringe sind 2 Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom gemeinsam, wie durch folgende Formel, welche die Zusammensetzung des Tropans wiedergibt, zum Ausdruck gebracht wird:



Als hierher gehörige Solanumalkaloide sind zu nennen:

Atropin,
Hyoscyamin,
Pseudohyoscyamin,
Atropamin oder Apoatropin,
Belladonnin,
Hyoscin,
Scopolamin (Atroscin),
Meteloidin.

---

[1]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 442 [1887].
[2]) Amé Pictet, Archiv d. Pharmazie **244**, 375 [1906].
[3]) Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].
[4]) Vgl. Julius Schmidt, Pflanzenalkaloide; dieses Handlexikon Bd. V, S. 44.

Als Cocaalkaloide sind zu erwähnen:

Cocain,
Benzoylekgonin,
Cinnamylcocain,
Tropacocaine,
Truxilline.
Hygrine.

Ferner kommen in Betracht: Alkaloide der Familie der Papilionaceen,

Spartein,
Lupinin,
Lupanin,
Cytisin,

dann das Alkaloid der Blätter von Citrus aurantium und der Knollen von Stachus tuberifera, das

Stachydrin,

und endlich das wichtige Alkaloid des Tabaks, das einen N-methylierten Pyrrolidinring in Verbindung mit dem Pyridinring enthält, das

Nicotin.

Im Zusammenhang mit den nahen chemischen Beziehungen, welche die Coca-Alkaloide, das Atropin und das Nicotin, zum Pyrrolidin besitzen, steht auch das pharmakologische Verhalten der genannten Körper[1] [2]). Allgemein läßt sich über die pharmakologischen Eigenschaften von heterocyclischen Fünf- und Sechsringen mit 1 Stickstoffatom sagen, daß die pharmakologische Wirkung proportional mit der Einführung des Wasserstoffs zu steigen scheint[1]).

In biochemischer Hinsicht dürften auch die Bildungsweisen des Pyrrolidins aus den aliphatischen Verbindungen, dem Ornithin, dem Spaltprodukt des Arginins, und dem Putrescin (Tetramethylendiamin) Erwähnung verdienen.

Das Pyrrolidin ist das vollständig hydrierte Pyrrol. Die Anlagerung von Wasserstoff an Pyrrol oder dem dihydrierten Pyrrol, dem Pyrrolin, geht jedoch nur schwierig vor sich. Nur durch energische Reduktion, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf hohe Temperatur, gelangt man, und zwar in geringer Ausbeute, zum Pyrrolidin. Man erhält gleichzeitig stärker reduzierte Produkte: aliphatische Amine und Kohlenwasserstoff.

Wie bereits das Dihydropyrrol im Gegensatz zum Pyrrol stark basische Eigenschaften hat, so besitzt das vollständig hydrierte Produkt dieselben im ausgesprochensten Maße. Es zeigt, als gesättigte Verbindung, den Charakter eines aliphatischen sekundären Amins. Seine N-Substitutionshomologen gleichen tertiären Basen.

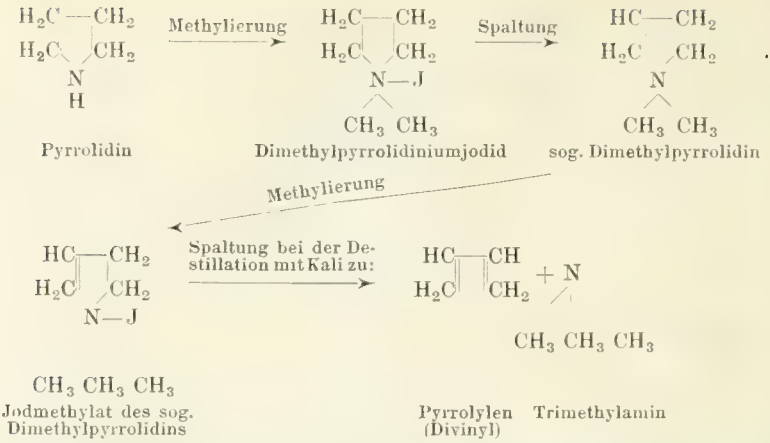
Das Pyrrolidin steht in seinem chemischen Verhalten dem Piperidin nahe, wie sich überhaupt die Basen der Pyrrolidinreihe denjenigen der Piperidinreihe sehr ähneln (cyclische oder Kern- oder Ringhomologie). Beachtung verdient die von Merling[3]) nachgewiesene Bildung des Pyrrolidinringes aus einer Piperidinverbindung (durch Methylierung usw.). Vom Piperidin (vgl. S. 1431) gelangte man auf diese Weise zum N-Methyl-α-methylpyrrolidin (vgl. unter Pyrrolidindarstellung (S. 1409). Durch erschöpfende Methylierung kann man das Pyrrolidin auch aufspalten — ein Vorgang, der beim Piperidin sein Analogon findet. Wird das Pyrrolidin methyliert, so gelangt man über das Dimethylpyrrolidiniumjodid durch Destillation über Kali zu einer aliphatischen Dimethylverbindung (fälschlich als Dimethylpyrrolidin bezeichnet); durch Wiederholung der Methylierung erhält man das Jodmethylat des erwähnten Dimethylpyrrolidins, das bei der Destillation mit Kali in Trimethylamin und den ungesättigten Kohlenwasserstoff Pyrrolylen (Divinyl) übergeführt wird. Der Vorgang vollzieht sich demnach gemäß folgender Formeln:

---

[1]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **16**, 93 [1902].

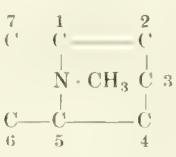
[2]) Vgl. Julius Schmidt, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904—1907. Stuttgart 1907. Vgl. auch unter N-Methylpyrrolidin, S. 1412.

[3]) Merling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **264**, 310 [1891]; **278**, 1 [1894].



Die erschöpfende Methylierung spielt für Abbauversuche von Alkaloiden eine hervorragende Rolle. Wie aus dem eben angeführten Beispiel hervorgeht, versteht man hier unter „erschopfender Methylierung" die über die N-Methylverbindungen bewerkstelligte Aufspaltung und den dabei in letzter Linie bis zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen vor sich gehenden Abbau[1])[2]).

Die Bezeichnung der einzelnen Ringatome des Pyrrolidins wird so wie beim Pyrrol vorgenommen, am besten durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 und 5 oder mit N- und α und β. Bei kombiniertem Ringsystem, wie bei den aus einem hydrierten Pyridinring und einem Pyrrolidonring bestehenden Tropanen, wird die Zählung so ausgeführt, daß man zunächst den größeren Pyridinring auszählt, wie an folgendem Schema, welches das Skelett der Tropanverbindungen darstellt, gezeigt ist:



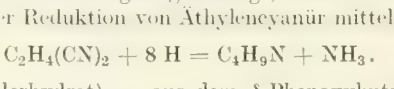
Spezieller Teil.

Vorkommen: Findet sich primär im Tabak (wurde aus dem Safte des Kentuckytabaks isoliert); höchstwahrscheinlich auch in den Mohrrübenblättern[3]).

Bildung: Pyrrolidin entsteht in geringer Menge, neben Ammoniak und Tetramethylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2$, bei der Reduktion von Äthylencyanür mittels Natriums und Alkohols[4]):

$$C_2H_4(CN)_2 + 8\,H = C_4H_9N + NH_3.$$

Aus δ-Chlorbutylamin (Chlorhydrat) — aus dem δ-Phenoxybutylamin durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten — unter Abspaltung von HCl mittels Erhitzens mit Dampf in alkalischer Lösung. (Ausbeute ca. 17% der Theorie.)[5])



Aus δ-Brombutylamin auf gleiche Weise[6]).

[1]) Vgl. Julius Schmidt, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904. Stuttgart 1904, S. 4.
[2]) Vgl. hierzu auch unter Dimethylpiperidin, S. 1454.
[3]) Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].
[4]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 780 [1886]. — C. Petersen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 290 [1888].
[5]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3234 [1891]. — Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 947 [1899].
[6]) J. v. Braun u. E. Beschke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4119 [1906].

Aus Tetramethylendiamin-Chlorhydrat durch Destillation mit Kali unter NH_4Cl-Abgabe[1]):

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-NH_2\cdot HCl \\ | \\ CH_2-CH_2-NH_2\cdot HCl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2-CH_2 \quad\quad NH \end{matrix}$$

In geringer Menge aus Succinimid durch Reduktion mittels Eintragens von Natrium in die erwärmte alkoholische Lösung[2]):

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \quad\quad NH \\ CH_2-CO \end{matrix} + 4\,H_2 = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad NH \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

Bei der Destillation von salzsaurem Ornithin unter NH_3- und CO_2-Abspaltung in sehr geringer Menge[3]):

$$\begin{matrix} CH_2-CH(NH_2)\cdot COOH \\ | \quad\quad \diagup NH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad \diagup NH \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + CO_2 + NH_3$$

Aus Pyrrolidon, C_4H_7ON, durch Reduktion in heißer amylalkoholischer Lösung mit Natrium in ebenfalls nur sehr schlechter Ausbeute[4]).

Aus Pyrrol, C_4H_5N, mittels der Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens durch Einwirkung von reduziertem Nickel. Ausbeute etwa 25%[5]).

Theoretisch wichtig ist die Bildung des Pyrrolidins bzw. von Pyrrolidinbasen aus einem sechsgliederigen Ring, aus dem Piperidin $C_5H_{11}N$. Piperidin wird mit Jodmethyl in das Dimethylpiperidiniumjodid übergeführt, das Hydroxyd desselben gibt bei der Destillation das sog. Dimethylpiperidin (Δ^4-Pentenyldimethylamin), aus dessen salzsaurem Chlorhydrat-Additionsprodukt durch Behandeln mit Natronlauge das Hydrochlordimethylpiperidin erhalten wird. Bei mäßigem Erwärmen lagert sich dasselbe um und entsteht bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl das N-Methyl-α-methylpyrrolidin[6]). Den geschilderten Reaktionen liegen folgende Gleichungen zugrunde:

$$\begin{matrix} & & H_2 & H_2 & & \\ & & C & C & & \\ & H_2C & & & NH & \\ & & C & C & & \\ & & H_2 & H_2 & & \\ & & & \downarrow CH_3J & & \end{matrix}$$

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2N(CH_3)_2 + HCl \rightarrow CH_3-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2N(CH_3)_2$$

sog. Dimethylpiperidin (Δ_4-Pentenyldimethylamin) — Hydrochlordimethylpiperidin

Beim Erwärmen (bis 150°) Umlagerung und Ringschließung zu:

$$\begin{matrix} CH_2-CH(CH_3) \\ | \quad\quad \diagup N(CH_3)_2Cl \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$$

Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumchlorid

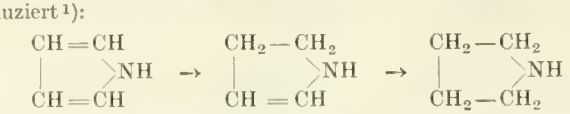
Bei stärkerem Erhitzen:

$$\begin{matrix} CH_2-CH(CH_3) \\ | \quad\quad \diagup N\cdot CH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + CH_3Cl$$

N-Methyl-α-methylpyrrolidin

[1]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 442 [1887].
[2]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2215 [1887].
[3]) E. Schulze u. Winterstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3191 [1899].
[4]) Jul. Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 952 [1899].
[5]) Maurizio Padoa, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15** (I), 219 [1906]; Chem. Centralbl. **1906** (I), 1436.
[6]) G. Merling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **264**, 310 [1891]; **278**, 1 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 366 [1900].

Darstellung: Pyrrol wird mittels Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Dihydropyrrol (schlechte Ausbeute) übergeführt und letzteres durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Pyrrolidin reduziert[1]):



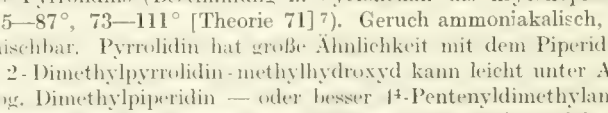
Pyrrolin wird demnach mit der 5fachen Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure (vom Siedep. 127) und mit $^1/_2$ Gewichtsteil roten Phosphors 6—7 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 240—250 erhitzt. Es wird filtriert und die Base nach Freimachen mit K_2CO_3 destilliert.

Aus δ-Phenoxybutylamin über das δ-Jodbutylaminjodhydrat[2]): 3 g Phenoxybutylamin werden mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Überschuß der Säure wird dann im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende δ-Jodbutylaminjodhydrat in Wasser gelöst. Nach Übersättigung mit Alkali wird destilliert, wobei das Amin in Pyrrolidin übergeht.

Nachweis: Durch den Siedepunkt; liegt die Base als Salz vor, so wird auf Zusatz von Lauge oder Alkalicarbonat destilliert. Siedep. 87,5—88,5°. Im Destillat kann man nach Zusatz von Salzsäure das Pyrrolidin mittels Jodwismutkaliums als rotes krystallinisches Doppelsalz abscheiden; mit Platinchlorid erhält man das in gelbroten derben Prismen sich abscheidende, nach kurz vorheriger Bräunung gegen 200 unter Zersetzung schmelzende Chloroplatinat $(C_4H_{10}N)_2 \cdot PtCl_6$ (Pt = 35,21%). Zur Identifizierung dienen auch die in charakteristischen Krystallen leicht zu erhaltenden substituierten Pyrrolidinthiohamstoffe (vgl. dieselben S. 1411).

Physiologische Eigenschaften: Einige Milligramm Pyrrolidin Fröschen unter die Rückenhaut injiziert, brachte nach wenigen Minuten eine „Nicotinstellung" hervor[3]). Hydropyrrolbasen — aus Muskelfleisch des Ochsen isoliert — riefen bei Mäusen, zu 0,01 g als Chlorhydrat injiziert, Atemnot und tetanische Konvulsionen hervor und töteten nach 2 Stunden[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sekundäres Amin[5]). Farbloses Öl[5]). Siedep. 87,5—88,5°. Spez. Gewicht 0,879 bei 0°; 0,871 bei 10°; 0,852 bei 22,5°[6]). Molekulargröße des Pyrrolidins (Bestimmung in Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel, $Siedep._{761}$ = 85—87°, 73—111° [Theorie 71][7]). Geruch ammoniakalisch, piperidinähnlich[5]). Mit Wasser mischbar. Pyrrolidin hat große Ähnlichkeit mit dem Piperidin (vgl. Einleitung, S. 1407)[8]). 1,2-Dimethylpyrrolidin-methylhydroxyd kann leicht unter Abgabe von 1 Mol. H_2O in das sog. Dimethylpiperidin — oder besser Δ^4-Pentenyldimethylamin — übergeführt werden. (Umkehrung der oben angegebenen Bildung des Methylpyrrolidins aus Piperidin!)[8])



In Form von Dimethylpyrrolidin (Jodid) wird es zu Pyrrolylen C_4H_6 gespalten[9]).

Salze: Platinchloridsalz[10]) $(C_4H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle aus verdünntem Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — **Goldchloridsalz**[5]) $C_4H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Schüppchen; kammartig gruppierte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 206[10]) (aus Wasser umkrystallisiert). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser. — **Cadmiumjodidsalz**[6]) $(C_4H_9N \cdot HJ)_2 \cdot CdJ_2$. Seidenglänzende Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 217

[1]) G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1536 [1883]. — F. Anderlini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2512 [1889]. — G. L. Ciamician u. P. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 483 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2079 [1885].

[2]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1254, Anm. [1909].

[3]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **16**, 93 [1902].

[4]) Arm. Gautier u. L. Landi, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 341 [1892].

[5]) Ciamician u. G. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 483 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2079 [1885].

[6]) Friedrich C. Petersen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 291 [1888].

[7]) Luigi Mascarelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16** (I), 924 [1907]; Chem. Centralbl. **1907** (II), 595.

[8]) Jul. Schmidt, Die Chemie des Pyrrols. Stuttgart 1904. S. 115ff.

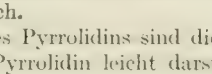
[9]) Vgl. Einleitung zum Pyrrolidin. S. 1407.

[10]) Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 782 [1886]; **20**, 443 [1887].

bis 219° [1]). Beim Vermischen von einer nicht zu verdünnten salzsauren Pyrrolidinlösung mit Jodkalium-Jodcadmiumlösung entsteht ein weißer Niederschlag. — **Wismutjodiddoppelsalz**[2]) $3\,(C_4H_9N \cdot HJ) \cdot 2\,BiJ_3$. Roter Niederschlag, der beim Stehen in Prismen übergeht. Fast unlöslich in Wasser. — **Pikrat**[3]) $C_4H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Aus der salzsauren Base mittels Natriumpikrates. Bernsteingelbe Säulen. Schmelzp. bei 111—112°, nach Erweichung von ca. 105°. — **Chlor-, brom-** und **jodwasserstoffsaure Salze**[4]) sind sich sehr ähnlich. Krystallinisch und außerordentlich hygroskopisch.

Derivate: Zum Nachweis des Pyrrolidins sind die durch Einwirkung von aliphatischen und aromatischen Senfölen auf Pyrrolidin leicht darstellbaren und schön krystallisierenden substituierten

Pyrrolidinthioharnstoffe $C_4H_8N \cdot CS \cdot NHR$



besonders geeignet[5]).

Pyrrolidinphenylthioharnstoff $C_4H_8N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Pyrrolidin und Phenylsenföl. Krystallisiert aus heißem Wasser und Alkohol in feinen durchsichtigen Nadeln und rhombischen Tafeln von seidenartigem Glanze. Auch in Äther löslich. Schmelzp. 148,5°.

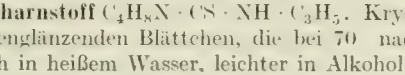
Pyrrolidinmethylthioharnstoff $C_4H_8N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. Durch Mischen der Komponenten in Benzol- oder Ätherlösung; scheidet sich in feinen weißen Nadeln ab, die aus heißem Wasser, Alkohol oder Äther in langen Nadeln vom Schmelzp. 117° anschießen.

Pyrrolidinäthylthioharnstoff $C_4H_8N \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. Darstellung analog der Methylverbindung. Krystallisiert aus heißem Alkohol oder Wasser in silberglänzenden, weißen Blättchen oder quadratischen Tafeln. Schmelzp. 91°.

Pyrrolidinallylthioharnstoff $C_4H_8N \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$. Krystallisiert aus Wasser und aus Alkohol in schönen seidenglänzenden Blättchen, die bei 70° nach vorhergehender Sinterung schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol.

Umlagerung des Pyrrolidinallylthioharnstoffes zu

Pyrrolidinallyl-ψ-thioharnstoff[6])



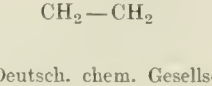
Entsteht beim Erhitzen von Pyrrolidinallylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 100°; nach Übersättigen mit Kalilauge scheidet sich das Umwandlungsprodukt als gelbes Öl ab. Siedep. 245—250°. Alkalisch reagierende Base von unangenehm fäkalartigem Geruch. In Wasser kaum löslich, mischbar mit Alkohol, Äther und verdünnten Säuren. Die Formel wurde durch folgende Salze festgestellt: Chloraurat $C_8H_{15}N_2SAuCl_4$. Kleine verfilzte, gelbe Nadeln; aus wenig heißem Wasser große gelbe Prismen vom Schmelzp. 107—108°. — Chloroplatinat $(C_8H_{15}N_2S)_2PtCl_6$. Krystallisiert aus heißem Wasser in großen, roten, zugespitzten Säulen, die sich bei 182° zu zersetzen beginnen und bei 201° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

Nitrosopyrrolidin[4]) $C_4H_8N \cdot NO$.

Darstellung: Entsteht durch Einwirkung von überschüssigem KNO_2 auf Pyrrolidin in schwach salzsaurer Lösung.

Eigenschaften: Gelbes Öl. Siedet nicht unzersetzt bei 214°. Riecht piperidinähnlich. Leicht löslich in Wasser.

N-Methylpyrrolidin $C_5H_{11}N$, $C_4H_8N \cdot CH_3$



---

[1]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3234 [1891].
[2]) Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 782 [1886]; **20**, 443 [1887].
[3]) Jul. Schmidt, Die Chemie des Pyrrols. Stuttgart 1904. S. 115.
[4]) Fr. C. Petersen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 292 [1888].
[5]) Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 955 [1899].
[6]) Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 956 [1899].

Vorkommen: Kommt frei in der Natur nicht vor, dagegen in gebundenem Zustande in verschiedenen Pflanzenbasen: in Kombination mit einem hydrierten Pyridinring in den Solanum- und Cocaalkaloiden[1]).

Bildung: Aus der Hygrinsäure[2]) $C_5H_{10}N \cdot COOH$ (erhalten durch Oxydation mittels Chromsäure aus Hygrin[3]), dem Nebenalkaloid des Cocains) durch trockne Destillation unter CO_2-Abspaltung.

Darstellung: Aus trockner Hygrinsäure, wie angegeben: 5 g ergaben 2,3 g[4]). Aus Methylpyrrolin[5]): 2 g Methylpyrrolin werden im zugeschmolzenen Rohr mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure und 2 g roten Phosphors 7 Stunden auf 250° erhitzt[6]). Aus Pyrrolidin mittels Jodmethyls (1 Mol.) entsteht das jodwasserstoffsaure Methylpyrrolidin[5]).

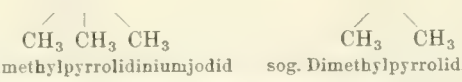
Physiologische Eigenschaften: Einatmen von N-Methylpyrrolidindämpfen verursacht Kopfschmerzen und Erbrechen[4]). Methylpyrrolidin-Chlorhydrat und -Tartrat[7]): Subcutane Gaben von 0,01—0,026 g bewirkten bei Kaltblütern fast sofort „Nicotinstellung", danach völlige Lähmung; bei noch größeren Dosen trat auch Herzstillstand ein. Applikation einer 5—10proz. Lösung auf die unverletzte Haut brachte fast sogleich lokale Anästhesie hervor. Dosen von 0,2 g waren für Katzen von 3—4 kg letal — Lähmungserscheinungen und Krampfe; Tod trat durch Atemstillstand ½ Stunde nach Injektion ein. Wirkung auf den Kreislauf: 0,025—0,05 g, in die Vena formalis gebracht, bewirkten zunächst Blutdruckerniedrigung und dann starke Blutdrucksteigerung; nach Durchschneidung beider Vagi unterblieb diese Steigerung. Die pharmakologische Wirkung des N-Methylpyrrolidins zeigt unverkennbare Ähnlichkeit mit derjenigen des Atropins, Cocains und Nicotins[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tertiäre Base[5]). Farbloses Öl. Siedep. 81—83° (korr.). Geruch pyrrolidinähnlich[5]), erinnert an Pyridin- und Piperidingeruch[4]). In Wasser löslich. Zieht an der Luft CO_2 und Wasser an. Reagiert nicht mit CS_2. [Unterschied von Piperidin, das mit CS_2 sofort unter Erstarrung dithiocarbopiperidylsaures Piperidin liefert[9]).]

Salze: Platinchloridsalz[4]) $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Schmelzp. 233°. — Goldchloridsalz[5]) $C_4H_8NCH_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln und Blättchen; aus verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisierbar[6]). Schmelzp. 218°[4]). Aus kochendem Wasser krystallisierbar. — Chlorhydrat[7]). — Weinsaures Salz[7]). — Pikrat[6]) $(C_4H_8NCH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Lange, gelbe Nadeln, aus Alkohol in breiten goldgelben Blättern, die bei 218° schmelzen.

N-Dimethylpyrrolidiniumjodid $C_4H_8N(CH_3)_2J$ und das sog.

N-Dimethylpyrrelidin $C_4H_7N(CH_3)_2$[10]). Durch weiteres Behandeln des N-Methylpyrrolidins mit Methyljodid gelangt man zum N-Dimethylpyrrolidiniumjodid $C_4H_8N(CH_3)_2J$. Zerfließliche Nadeln. In Alkohol leicht löslich. Gibt mit Silberoxyd die freie Base $C_4H_8N(CH_3)_2 \cdot OH$. Beim Destillieren über Ätzkali wird das N-Dimethylpyrrolidiniumjodid zu der fälschlicherweise als Dimethylpyrrolidin bezeichneten offenen Verbindung, wie im folgenden gezeigt ist, aufgespalten[11]).



Dimethylpyrrolidiniumjodid — sog. Dimethylpyrrolidin

Über das **1-, 2-Dimethylpyrrolidin-methylhydroxyd** vgl. S. 1410.

[1]) Julius Schmidt, Die Chemie des Pyrrols. Stuttgart 1904. S. 2. — Vgl. u. a. auch W. Gößling, Apoth.-Ztg. **20**, 820, 830 [1905].

[2]) A. Pictet-Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. Berlin 1900. S. 228.

[3]) C. Liebermann u. G. Cybulski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2050 [1896].

[4]) C. Liebermann u. G. Cybulski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 582 [1895].

[5]) G. Ciamician u. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 492 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2079 [1885].

[6]) G. Ciamician u. A. Piccinini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1789 [1897].

[7]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **16**, 93 [1902].

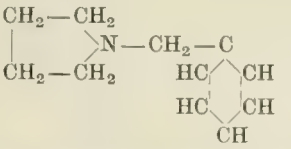
[8]) Fr. C. Petersen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 292 [1888].

[9]) C. Liebermann u. G. Cybulski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 583 [1895].

[10]) G. Ciamician u. Magnaghi, Gazzetta chimica ital. **15**, 485 [1885].

[11]) Vgl. Einleitung zum Pyrrolidin, S. 1407.

N-Benzylpyrrolidin[1]) $C_{11}H_{15}N$



Darstellung: Aus Pyrrolidin und Benzylchlorid[1]). Nach Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids durch Ausschütteln mit Äther und nach Einengen auf dem Wasserbad und Versetzen mit Kalilauge scheidet sich das Benzylpyrrolidin als farbloses Öl ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften[2]): Wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Siedep. 237°. Leichter als Wasser. Zieht an der Luft CO_2 und Wasser an. Löslich in Alkohol und Äther.

Salze[2]): Chlorhydrat $C_{11}H_{15}N \cdot HCl$. Krystallisiert aus stark salzsaurer Lösung in großen rhombischen, zerfließlichen Tafeln. — Chloroplatinat $(C_{11}H_{16}N)_2PtCl_6$. Lange, gelbrote Nadeln, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol. — Chloraurat $C_{11}H_{16}N \cdot AuCl_4$. Aus lauwarmer Lösung kleine, zu Gruppen gehäufte Prismen von citrongelber Farbe. Schmelzp. 120° unter Zersetzung. In Wasser und in Äther fast unlöslich. — Pikrat $(C_{11}H_{15}N)C_6H_3N_3O_7$. Dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp. 128°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

N-Nitrobenzylpyrrolidin $C_{11}H_{14}O_2N_2$

$$C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2.$$

p-Verbindung[3]). Darstellung: Zu p-Nitrobenzylchlorid, in Alkohol gelöst, wird langsam eine alkoholische Lösung von Pyrrolidin gefügt; dann wird das Gemisch 2 Stunden auf 100° im Rohr erhitzt. Ausbeute gut.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Angenehm aromatisch riechendes, hellgelbes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. In Alkohol, Äther und verdünnten Säuren leicht löslich; in Wasser fast unlöslich.

Salze: Pikrat $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Feine, citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 151—153°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. — Chloroplatinat $(C_{11}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$. Bildet sich aus stark salzsaurer Lösung als fein krystallinischer Niederschlag. Schmelzp. gegen 160° unter vorhergehender Zersetzung. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Chloraurat $C_{11}H_{15}N_2O_2 \cdot AuCl_4$. Feine, gelbe Prismen. Schmelzp. bei 155° unter starker Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol.

o-Verbindung[4]) $C_{11}H_{14}O_2N_2$.

Darstellung analog der p-Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliches Öl von angenehm aromatischem Geruch. Schwach alkalische Reaktion. Nicht unzersetzt destillierbar.

Salze: Chloraurat $C_{11}H_{15}N_2O_2 \cdot AuCl_4H$. Feine, goldgelbe Prismen und Tafeln. Schmilzt nach schwacher Zersetzung gegen 160° mit Aufschäumen. Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Große, goldgelbe Nadeln und rhombische Prismen. Schmelzp. bei 152,5° unter Dunkelfärbung. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

N-γ-Phenoxypropylpyrrolidin[5]) $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot N \cdot C_4H_8$.

Darstellung: Entsteht durch 3stündiges Erhitzen von Pyrrolidin (4 g) mit p-Chlorpropylphenoläther $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3Cl$ am Rückflußkühler auf dem Wasserbad.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes Öl von widerwärtigem Geruch und stark alkalischer Reaktion. Siedep. 288,5°. Leicht löslich in verdünnten Säuren, in Alkohol und Äther; nicht löslich in Wasser.

Chloroplatinat $(C_{13}H_{19}NO)_2H_2PtCl_6$. Feine Nadeln und dünne Blättchen von rotgelber Farbe. Schmelzp. 160—161° unter Zersetzung.

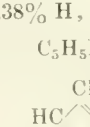
[1]) Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 952 [1899].
[2]) Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 953 [1899].
[3]) Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 954 [1899].
[4]) Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 955 [1899].
[5]) Julius Schlink, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 957 [1899].

Das N-γ-Phenoxypropylpyrrolidin gibt beim Erhitzen im Rohr auf 100° mit starker Bromwasserstoffsäure das **N-γ-Brompropylpyrrolidinbromhydrat** $C_4H_8N \cdot (CH_2)_3 \cdot HBr$. Krystallkruste, an der Luft zerfließlich. — Das Pikrat $C_4H_8N \cdot (CH_2)_3 \cdot Br$, $C_6H_3N_3O_7$, bildet sternförmig gruppierte, zugespitzte Nadeln, die bei 119° sintern und bei 123° geschmolzen sind.

Pyridin.

Mol.-Gewicht 79,05.
Zusammensetzung: 75,90% C, 6,38% H, 17,72% N.

C_5H_5N.



(Formel nach Körner)[2])

Einleitung[1]).

Die Pyridinbasen stehen zu zahlreichen natürlichen Substanzen in enger Beziehung. Sie treten, allerdings meist nur in geringer Menge, als sekundäre Naturprodukte auf; sie werden aus komplizierten, in der Natur vorkommenden Substanzen durch verhältnismäßig einfache chemische Eingriffe gewonnen; ferner können sie mittels Synthese aus Substanzen natürlicher Herkunft (Fett bzw. Glycerin usw.) dargestellt werden, und endlich sind Pyridinabkömmlinge, die mit Pflanzenalkaloiden identisch sind, synthetisch gewonnen worden.

Eine ergiebige Gewinnungsquelle des Pyridins und seiner Homologen bildet das Knochen- oder Tieröl, welches bei der trocknen Destillation von stickstoffhaltigen, organischen Substanzen, von tierischen Abfallprodukten, wie Knochen, Blut, Haaren, Haut, erhalten wird.

Die erste Nachricht darüber gab Conrad Geßner in der Mitte des 16. Jahrhunderts. Genauere Mitteilungen lieferte dann Johann Conrad Dippel im Jahre 1711; nach ihm hat das Knochenöl auch den Namen Dippelsches Öl erhalten. Weitere nennenswerte Untersuchungen des Tierols wurden zu Anfang des vorigen Jahrhunderts von Otto Unverdorben angestellt. Es gelang ihm, daraus verschiedene Pyridinbasen, wenn auch zunächst nur im unreinen Zustand, zu isolieren. Bestimmtere Mitteilungen über diese Basen gab Thomas Anderson. Durch seine Untersuchungen über die Produkte der trocknen Destillation der Knochen konnte im Tierol die Gegenwart von Pyridin, Picolin, Lutidin und Collidin sichergestellt werden. H. Weidel gebührt dann das Verdienst einer genaueren Aufarbeitung des Knochenteers. Vgl. unter Chemie des Pyridins.

Ein weiterer Fundort der Pyridinbasen bildet der Steinkohlenteer, aus dem bereits 1846 Th. Anderson Picolin isolieren konnte. Aus Braunkohlenteer[3]), bituminösen Schiefern, Torf usw. konnten ebenfalls Pyridinbasen, als sekundäre Naturprodukte, gewonnen werden.

Eine hervorragende Rolle spielt das Pyridin für die Chemie der Pflanzenbasen. Diese Tatsache wurde zunächst von Gerhardt experimentell begründet. Dann ist es vor allem das Verdienst von Wilhelm Konigs (1880), hierüber ein umfangreiches Beweismaterial geliefert zu haben. Konigs stellte 1880 den Satz auf: „Unter Alkaloiden versteht man diejenigen in den Pflanzen vorkommenden organischen Basen, welche Pyridinderivate sind“[4]).

---

[1]) Vgl. hierzu die im speziellen Teil „Pyridin“ angeführten Literaturangaben. Ferner: Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Braunschweig 1889—1901. — Amé Pictet, Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. In deutscher Bearbeitung von Dr. Richard Wolffenstein. Berlin 1891. — Siegmund Metzger, Pyridin, Chinolin und deren Derivate. Braunschweig 1885. — Wilhelm Königs, Studien über die Alkaloide. München 1880. — Edgar Wedekind, Die heterocyclischen Verbindungen der organischen Chemie. Leipzig 1901. Außerdem die betreffenden Aufsätze in den Handbüchern der organischen Chemie.

[2]) Vgl. hierzu auch die Einleitung zu dem Kapitel Pyridin, und zwar „Konstitution des Pyridins“, S. 1415.

[3]) D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und -Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe. 3. Aufl. Berlin 1909. S. 277.

[4]) Wilhelm Königs, Studien über die Alkaloide. München 1880. S. 31.

Spätere Untersuchungen ergaben bald, daß diese Definition zu eng gefaßt war, und daß sich verschiedene Alkaloide auch von anderen Stammsubstanzen (und zwar vornehmlich von Pyrrolidin, Chinolin, Isochinolin, Phenanthren und Purin) ableiten lassen. Immerhin wurde aber bestätigt, daß das Pyridin die Muttersubstanz vieler und sehr wichtiger Alkaloide bildet.

So erhielt man bei der Destillation zahlreicher Alkaloide, wie Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, mit Ätzalkali Pyridinbasen, wie Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin. Aus Nicotin z. B. gewann man beim Erhitzen in glühenden Röhren Picolin, Lutidin, Collidin; Spartein lieferte bei derselben Operation, oder auch bei trockner Destillation mit Kalk, Pyridin und γ-Picolin. Die Oxydation verschiedener Alkaloide (z. B. Chinin, Cinchonin, Papaverin [vgl. unter Isochinolin], Nicotin) mit energischen Oxydationsmitteln führte zu Pyridinabkömmlingen, Pyridincarbonsäuren usw. Pyridinbasen wurden endlich auch bei der Destillation mit Zinkstaub aus verschiedenen sauerstoffhaltigen Alkaloiden gewonnen.

Wir können heute folgende Pflanzenalkaloide vom Pyridin[1]) ableiten: Die in den Areca- und Betelnüssen vorhandenen Areca-Alkaloide, wie

Arecaidin = N-Methyl-Δ^3-tetrahydronicotinsäure,
Arecolin = N-Methyl-Δ^3-tetrahydronicotinsäuremethylester,
Arecain = $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$;

die Coniumbasen mit den Schierlingsalkaloiden

α-Coniin = d, α-Normalpropylpiperidin,
Methylconiin = N-Methyl-α-normalpropylpiperidin,
Conhydrin = d, α-Äthylpiperidylalkin,
Pseudoconhydrin $C_8H_{17}NO$ (?).

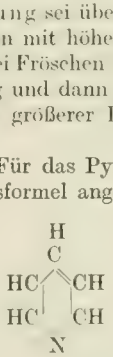
Wie die Bezeichnungen der letztgenannten Alkaloide besagen, besitzen diese einen piperidinartig hydrierten Pyridinkern und sind gleichfalls als Piperidinabkömmlinge aufzufassen. Vgl. unter Piperidin S. 1431.

Ebenfalls einen hydrierten Pyridinring weisen auf: das Pfefferalkaloid Piperin = Piperinsäurepiperidid und das Chrysanthemumalkaloid Chrysanthemin $C_{14}H_{28}N_2O_3$; sie stellen gleichfalls Piperidinderivate dar. Ein Pyridinalkaloid, das neben dem Pyridinkern gleichzeitig einen Pyrrolidinring besitzt, ist das Hauptalkaloid des Tabaks, das Nicotin 1-Methyl-2-β-pyridylpyrrolidin. Pyridinabkömmlinge sind ferner die Nebenalkaloide des Tabaks:

Nicotein $C_{10}H_{12}N_2$, wahrscheinlich 1-Methyl-2, β-pyridyl-Δ^3-pyrrolin,
Nicotimin $C_{10}H_{14}N_2$,
Nicotellin $C_{10}H_8N_2$, und ferner das Trigonellin, das N-Methylbetain der Nicotinsäure.

In pharmakologischer Beziehung sei über die Pyridinbasen zusammenfassend kurz bemerkt, daß allgemein die Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt stärker wirken als die niedrigeren homologen Glieder. — Bei Fröschen verursachen sie zunächst eine starke zentrale Reizung, welcher periphere Reizung und dann curareartige motorische Lähmung folgen. Bei Warmblütern tritt nach Einnahme größerer Dosen der Tod durch Lähmung der Respirationsorgane ein[2]).

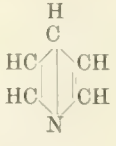
Konstitution des Pyridins. Für das Pyridin wird heute allgemein folgende von Körner 1869 aufgestellte Konstitutionsformel angenommen:



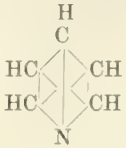
Außer dieser Konstitutionsformel sind noch verschiedene andere Formeln für das Pyridin angegeben worden, von denen vor allem die von Riedel, welche ein N-Atom in Parabindung

[1]) Julius Schmidt, Pflanzenalkaloide, s. dieses Handlexikon, Bd. V, S. 7.
[2]) Harnack u. H. Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **12**, 394 [1880]. — Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **2**, 1075 [1906].

enthält, und diejenige mit zentrischen Bindungen von Bamberger und von Pechmann zu erwähnen sind:

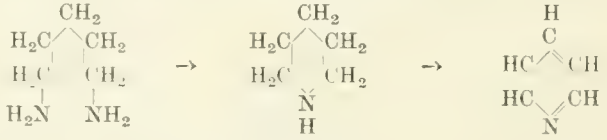


Nach Riedel



Nach Bamberger u. von Pechmann

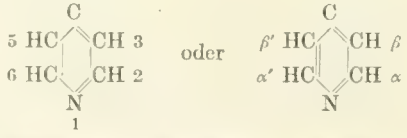
Verschiedene Analogien des Pyridins mit dem Benzol, vor allem die große Beständigkeit gegen chemische Eingriffe, gegen Oxydationsmittel usw., die Tatsache, daß es eine ungesättigte Verbindung darstellt und ebenfalls 6 Atome einwertiger Elemente aufzunehmen vermag, ferner der Umstand, daß das Pyridin eine tertiäre Base darstellt, wodurch die Annahme gerechtfertigt wird, daß das Stickstoffatom einerseits mit einem Kohlenstoffatom einmal, andererseits mit einem anderen Kohlenstoffatom doppelt verbunden ist, und endlich die Bildung der verschiedenen Substitutionsprodukte sprechen bereits zugunsten der analog der gebräuchlichen Kekuléschen Benzolformel gebildeten Körnerschen Pyridinformel. Die Annahme der Ringbildung läßt sich besonders durch den Umstand rechtfertigen, daß das Piperidin $C_5H_{11}N$ durch Oxydation in Pyridin übergeführt wird; das Piperidin, welches auch durch Reduktion aus dem Pyridin darstellbar ist, entsteht nun unter Ammoniakabspaltung und Ringschließung aus dem Pentamethylendiamin $C_5H_{14}N_2$; es läßt sich also zwischen den genannten Verbindungen eine enge Zusammengehörigkeit nachweisen, wodurch auch Andeutungen auf die Formulierung des Pyridins gegeben sind:



Pentamethylendiamin — Piperidin — Pyridin

Für Pyridin wird häufig die Abkürzung Py- oder Pyr- gebraucht.

Die bei Substitution erforderliche Bezeichnung der den Pyridinring bildenden Atome wird meistens mit Buchstaben α, β und $\overline{\gamma}$, seltener mit Zahlen vorgenommen. Im letzteren Falle bezeichnet man die N-Stellung mit 1 und zählt im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers. Im anderen Falle setzt man für das dem N-Atom benachbarte Kohlenstoffatom bei Monosubstitution α, für die folgende Kohlenstoffstellung β und für das sich zum Stickstoffatom in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom γ; bei Disubstitutionsprodukten unterscheidet man noch zwischen α- und α'-, β- und β'-Stellung.



Von Monosubstitutionsprodukten des Pyridins existieren 3 Isomere, von gleichen Bisubstitutionsderivaten sind 6, von Substitutionsprodukten mit 2 ungleichen Radikalen sind 12 verschiedene Formen möglich, und Verbindungen mit 3 gleichen Substituenten können in 6 verschiedenen Isomeren auftreten.

Gewinnung, Bildung, allgemeines chemisches Verhalten. Eine ergiebige Fundquelle der Pyridinbasen bildet das tierische Öl. Sie finden sich darin mit zahlreichen basischen und nichtbasischen Substanzen vermischt. Zur Verarbeitung auf Pyridinverbindungen wird zunächst fraktioniert. Dann werden die erhaltenen Destillate mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die basischen Verbindungen (aromatische Verbindungen, Pyridin- und Chinolinbasen usw.) in die Sulfate übergeführt werden. Dann wird die vom bleibenden Öle abgeschiedene Lösung der Sulfate eingeengt. Die Basen werden darauf durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Ätznatron getrocknet und destilliert und zur völligen

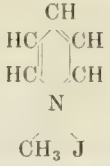
Befreiung vom Pyrrol mit Salzsäure behandelt und wie angegeben isoliert. Eine z. T. annähernde Trennung der Pyridinbasen geschieht schließlich durch fraktionierte Destillation.

Bei ca. 115—121° destilliert das Pyridin,
132—138° destillieren die Picoline,
140—170° destillieren die Lutidine,
170—180° destillieren die Collidine.

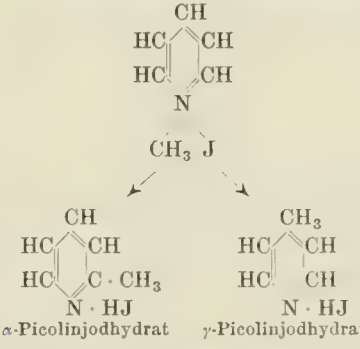
Zur Trennung von noch beigemischtem Anilin wird das Gemenge mit Oxydationsmitteln (konz. Salpetersäure oder Kaliumchromat und Schwefelsäure) behandelt, wobei das Anilin zerstört wird, die beständigen Pyridinbasen aber unverändert bleiben. Zur Trennung der verschiedenen isomeren Homologen des Pyridins, der Pikoline, Lutidine und Collidine, deren Siedepunkte nur wenig auseinanderliegen, werden schließlich Quecksilberchloridsalze oder die Platinchloridsalze herangezogen.

Aus dem Steinkohlenteer werden die Pyridin- und Chinolinbasen so abgeschieden, daß das Leichtöl, das zuerst überdestilliert wird, mit Schwefelsäure geschüttelt, die Flüssigkeit zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen dann mit Wasserdampf behandelt wird, worauf schließlich die Basen durch Natronlauge in Freiheit gesetzt werden [1]). Der Gehalt des Steinkohlenteers an Pyridin- und Chinolinbasen beträgt 0,25% [2]). Die Bildung der Pyridin-, Pyrrolbasen usw. bei der trockenen Destillation der Knochen wird, wie hier nur kurz angedeutet sein mag, so erklärt, daß das aus dem Fette stammende Glycerin sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Acrolein umsetzt, welches dann mit Ammoniak oder Aminen Pyridinbasen bildet (vgl. auch unter Chinolindarstellung). Als Quelle der stickstoffhaltigen Verbindungen des Ammoniaks usw. ist der Leim anzusehen, der ebenfalls zur Bildung des Pyrrols Veranlassung gibt (Weidel). — Die Pyridinbasen besitzen meistens einen unangenehmen, durchdringenden, an Pyridin erinnernden Geruch. Sie lösen sich in Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Die höheren Homologen des Pyridins zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich in kaltem Wasser reichlicher lösen als in heißem. Pyridin und Pyridinbasen vermögen mit Säuren Salze zu bilden, die meist in Wasser leicht löslich sind. Die Chlorhydrate liefern mit Metallchloriden vielfach gut krystallisierende, charakteristische Doppelsalze, die zur Isolierung und Identifizierung der Basen dienen können.

Mit Halogenalkylen werden leicht quaternäre Ammoniumverbindungen, Additionsprodukte vom Typus



gebildet. Diese Verbindungen zeigen beim Erhitzen ein sehr charakteristisches Verhalten; beim Erwärmen auf 300° erleiden sie, wie Ladenburg zuerst fand, eine molekulare Umlagerung (analog der Hofmannschen Reaktion). Indem die Alkylgruppe die Stelle eines Wasserstoffatomes des Pyridins einnimmt, entsteht das jodwasserstoffsaure Salz einer homologen Pyridinverbindung. So bildet sich aus Pyridinmethyljodid das Jodhydrat des α- und γ-Picolins.

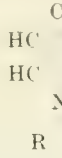


α-Picolinjodhydrat γ-Picolinjodhydrat

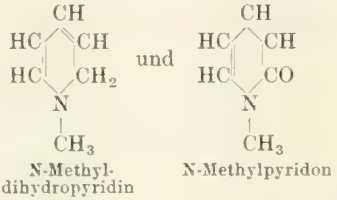
[1]) Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate, S. 10 ff.

[2]) D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und -Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe. 3. Aufl. Berlin 1909. S. 258.

Die Hydroxylpyridine, die Alkylpyridiniumverbindungen

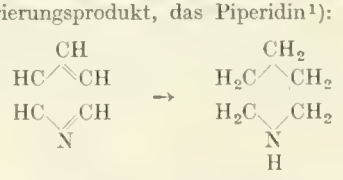


zeichnen sich ebenfalls durch Unbeständigkeit aus. Sie gehen beim Erhitzen durch Wanderung der Hydroxylgruppe und dann durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. dieser entstandenen Verbindung einerseits in ein N-Methyldihydropyridin und andererseits in N-Methylpyridon über:

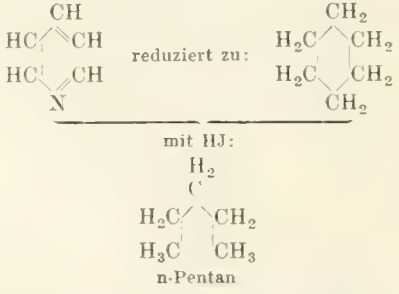


N-Methyldihydropyridin — N-Methylpyridon

Pyridin und Pyridinbasen sind gegen verschiedene Reagenzien, z. B. Schwefelsäure, Halogene sehr beständig. Das Pyridin selbst bleibt auch beim Behandeln mit energisch wirkenden Oxydationsmitteln unverändert. Die Pyridinbasen liefern dabei Pyridincarbonsäuren. Diese Pyridincarbonsäuren geben beim Erhitzen mit Kalk unter CO_2-Abspaltung Pyridin. Beim Behandeln mit reduzierenden Mitteln, und zwar am besten bei der Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung tritt eine normale Hydrierung ein. Das Pyridin liefert also dabei das höchste Hydrierungsprodukt, das Piperidin[1]):



Jodwasserstoffsäure wirkt beim Erhitzen auf Pyridine so stark ein, daß unter Abtrennung der Stickstoffgruppe eine Aufspaltung und so Bildung von Paraffinen stattfindet. Aus dem Pyridin selbst entsteht also, ebenso wie bei der gleichen Behandlungsweise aus dem Piperidin, das Pentan:



n-Pentan

Die Aufspaltung des Pyridins zu Pentan gelingt nach Paul Sabatier und A. Mailhe ziemlich glatt durch Überleiten der Base mit überschüssigem Wasserstoff über feinverteiltes Nickel bei höherer Temperatur, über 200° [2]).

Interessant ist die auf ähnliche Weise stattfindende Bildung des Pyridins aus Piperidin, das beim Überleiten über Nickel bei 250° in Wasserstoff und in Pyridin zerfällt[2])[3]).

[1]) Vgl. unter Piperidin S. 1433.

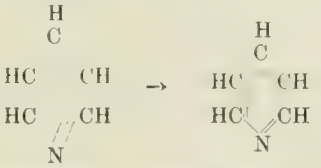
[2]) Paul Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 784 [1907].

[3]) M. Padoa, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 818 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 468.

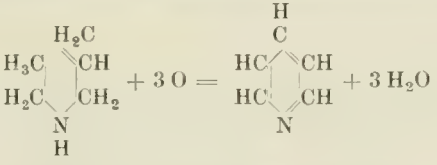
Spezieller Teil.

Vorkommen: In Naturprodukten sekundärer Art: Pyridin findet sich neben Pyridinbasen im rohen Steinkohlenteer[1]); im Braunkohlenteer in einer Menge von 0,025 %[2]); im Knochenteer (Dippelschen Tieröl, Bone-oil); in dem durch trockne Destillation tierischer Materie resultierenden animalischen Teeröl, ebenfalls neben Pyridinbasen[3]); das Pyridin befindet sich in der bei 115° überdestillierenden Fraktion. Im kaukasischen Rohpetroleum[4]), im Massut, und zwar in Mengen von 0,005—0,006 %, und jedenfalls sind in geringer Menge auch im rumänischen Petroleum[5]) Pyridinbasen vorhanden. In Gemeinschaft mit Pyridinbasen im schottischen Schieferöl[6]); im Schieferöl von Dorsethire[7]); Pyridin wurde auch aus irischem Torf erhalten[8]). Im Tabakrauch; im Opiumrauch[9]). In Holzölen; in den bei der Rektifikation des Holzteers resultierenden Vorläufen; in den Nachläufen und Rückständen der Rektifikation des rohen Holzgeistes, und zwar aus den um 116 und 117° destillierenden Anteilen. Im (rohen) Amylalkohol, Fuselöl, in wechselnden geringen Mengen von 0—0,1 %[10-12]) Im Ammoniakwasser; im käuflichen Ammoniak wurde Pyridin zu 0,2—0,3 % nachgewiesen[13]). Im rohen Holzgeist zu 0,01—0,02 %. [Eine Pyridinbase wurde im Harn bei letalen Verbrennungen aufgefunden[14])].

Bildung: Bildung aus Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette. Pyridin entsteht beim Durchleiten von Blausäure und Acetylen durch ein rotglühendes Rohr[15]):



Aus Äthylallylamin; beim Überleiten der Dämpfe über auf 400—500° erhitzte Bleiglätte (durch Zufuhr von Sauerstoff) in geringer Menge[16]), neben kohlensaurem Ammoniak und viel Pyrrol:



[1]) Laiblin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 159 [1879]. — K. E. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 409 [1887].

[2]) D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe. Berlin 1909.

[3]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 38 [1849]; **80**, 44 [1851]. — Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 4 [1888]. — Richard, Bulletin de la Soc. chim. II, **32**, 486 [1879].

[4]) Chlopin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2837 [1900].

[5]) Griffiths und J. Bluman, Bulletin de la Soc. chim. III, **25**, 725 [1901].

[6]) Frederic Ch. Garrett u. John Armstrong Smythe, Journ. Chem. Soc. **81**, 449 [1902].

[7]) C. G. Williams, Jahresber. d. Chemie **1854**, 495.

[8]) C. G. Williams, Jahresber. d. Chemie **1855**, 552. — G. Thenius, Jahresber. d. Chemie **1861**, 501.

[9]) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 988 [1892].

[10]) Haitinger, Monatshefte f. Chemie **3**, 688 [1882]. — Bamberger u. Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 224 [1897]. — Looft (J. Wislicenus), Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 366 [1893].

[11]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1885**, 128.

[12]) Dieser Befund ist für die Praxis in der Alkaloidchemie von Bedeutung, da Amylalkohol häufig zur Extraktion bei Alkaloiduntersuchungen benutzt wird; der Amylalkohol ist zur Befreiung von Pyridin mit Salzsäure auszuschütteln. Vgl. Haitinger, Monatshefte f. Chemie **3**, 690 [1882].

[13]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1885**, 180.

[14]) S. Fraenkel u. Ed. Spiegler, Wiener med. Presse **1897**, 154.

[15]) Ramsay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 736 [1877].

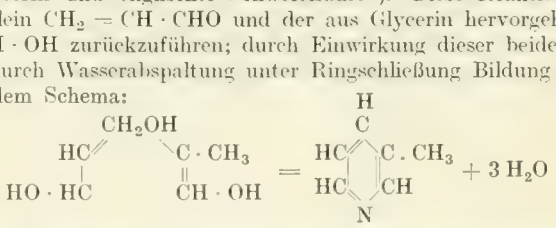
[16]) Wilhelm Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2342 [1879].

Aus Alkoholdämpfen und Ammoniak beim Erhitzen[1]). In geringer Menge aus salpetersaurem Amyl und wasserfreier Phosphorsäure (P_2O_5) unter Wasserabgabe[2]):

$$C_5H_{11}NO_3 = C_5H_5N + 3\,H_2O.$$

Aus 6 T. Traubenzucker durch 5stündiges Erhitzen mit 10 Gewichtsteilen 25proz. Ammoniak auf 100° erhält man neben anderen Basen (Pyrazinbasen) auch in geringer Menge Pyridin[3]).

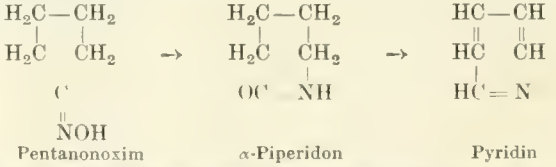
Pyridin entsteht neben Pyridinbasen beim Erhitzen von Ammonsulfat oder Ammonphosphat mit Glycerin und englischer Schwefelsäure[4]). Diese Reaktion ist zunächst auf Bildung von Acrolein $CH_2 = CH \cdot CHO$ und der aus Glycerin hervorgehenden Verbindung $OH \cdot C(CH_3) - CH \cdot OH$ zurückzuführen; durch Einwirkung dieser beiden Körper auf Ammoniak entsteht durch Wasserabspaltung unter Ringschließung Bildung der Pyridinverbindung nach folgendem Schema:



Das Auftreten des Pyridins und der Pyridinbasen im Tieröl wird gleichfalls auf die eben angeführte Reaktion zurückgeführt. Aus dem Fett entsteht bei der trocknen Destillation Acrolein, welches dann weiter auf Ammoniak, Methylamin usw. einwirkt[5]). – Pyridinbasen bilden sich ferner bei der trocknen Destillation von Kleie mit Kalk[6]).

Pyridinbasen bilden sich wahrscheinlich auch beim Erhitzen von amidoglyoxylsaurem Kalk[7]).

Bildung aus Ringverbindungen: Theoretisch interessant ist die Bildung aus einem Fünfring, aus dem Pentanonoxim (aus Holzöl)[8]); dasselbe wird durch Umlagerung — Erhitzen mit ziemlich starker Schwefelsäure — in α-Piperidon übergeführt, welches beim Erhitzen mit P_2O_5 Pyridin liefert:

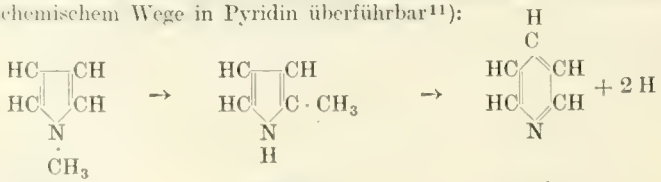


Pentanonoxim α-Piperidon Pyridin

Entsteht in geringer Menge aus Pyrrol, Methylenjodid und Natriummethylalkoholat (Natrium in Methylalkohol gelöst) beim Erhitzen im geschlossenen Rohr[9]):

$$C_4H_4NH + 2\,NaOCH_3 + CH_2J_2 = C_5H_5N + 2\,JNa + 2\,H_2O.$$

Durch pyrogene Umlagerung aus N-Methylpyrrol beim Destillieren durch schwach glühendes Rohr entsteht zu ca. 10% Pyridin[10]); das Hauptprodukt α-Methylpyrrol ist ebenfalls auf pyrochemischem Wege in Pyridin überführbar[11]):

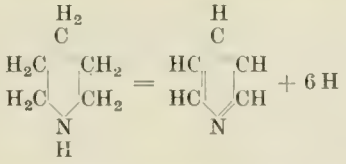


N-Methylpyrrol α-Methylpyrrol Pyridin

[1]) Monari, Jahresber. d. Chemie **1884**, 924.
[2]) Chapmann u. Smith, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 54, 329 [1868].
[3]) Brandes u. Stoehr, Journ. f. prakt. Chemie (II) **34**, 486 [1896].
[4]) Ludwig Storch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2456 [1886].
[5]) H. Weidel u. G. L. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 84 [1880]. Vgl. auch in der Einleitung.
[6]) Laycock, Chem. News **78**, 210, 223 [1898].
[7]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 48 [1881].
[8]) A. Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **312**, 179 [1900].
[9]) M. Dennstedt u. J. Zimmermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3317 [1885].
[10]) Amé Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2792 [1904].
[11]) Amé Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1946 [1906].

Indirekt aus Pyrrol über das Brompyridin, das aus Pyrrolkalium und Bromoform oder aus Pyrrol und Kalium- oder Natriumalkoholat und Bromoform gebildet wird; Brompyridin liefert bei der Reduktion mit Zink (in Salzsäure) Pyridin[1]). Beim 20stündigen Erhitzen von 4-Chlorpyridin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 180—190° bildet sich zunächst Pyridinperjodid, aus dem beim Behandeln mit schwefliger Säure und KOH Pyridin entsteht[2]). Aus Azodinaphthyldiamin durch Wasserstoff in statu nascendi (mittels Zinnes und Salzsäure) entsteht u. a. auch Pyridin[3]).

Piperidin geht beim Überleiten über Nickel, das auf 250° erhitzt ist, unter Wasserstoffabgabe glatt in Pyridin über[4]):



(Wird dagegen Pyridin mit überschüssigem Wasserstoff über erhitztes Nickel geleitet, so tritt Zerfall des Pyridinringes ein, vgl. unter Eigenschaften S. 1425). Pyridin bildet sich in geringer Ausbeute beim Erhitzen von 5 g Piperidin mit 22 g Nitrobenzol im Rohr auf 250—260° (neben Anilin)[5]).

Bildet sich auch aus Piperidin durch Oxydation mittels 7stündigen Erhitzens mit konz. Schwefelsäure auf 300°[6]) oder durch Einwirkung von rotem Blutlaugensalz oder auch von Silberoxyd[7]): $C_5H_{11}N + 3\,O = C_5H_5N + 3\,H_2O$. Bildung aus Pyridincarbonsäuren beim Erhitzen mit Kalk unter Kohlensäureabspaltung — indirekt also aus zahlreichen Alkaloiden (z. B. Nicotin, Chinin, Narkotin), die den Pyridinkern oder Chinolinkern besitzen, und die bei energischer Oxydation Pyridincarbonsäuren liefern[7]). Ebenso erhält man Pyridin und Pyridinbasen aus Alkaloiden bei der trocknen Destillation mit Kalk oder Alkalien oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, und ferner aus den sauerstoffhaltigen Alkaloiden durch Zinkstaubdestillation[8]).

Bei der Destillation von Bilirubin mit Zinkstaub entsteht (neben Blausäure) ebenfalls Pyridin[9]).

Darstellung: Zur Darstellung des Pyridins dienen hauptsächlich das Dippelsche Öl (Knochenteer usw.) und der Steinkohlenteer[10]). Aus Knochenteer: Der Knochenteer wird zunächst der Destillation unterworfen, das übergehende Teeröl wird dann durch fraktionierte Destillation in 3 Teile zerlegt: Fraktion von 80—120°, 120—200° und 200—250°. Das überdestillierte Öl wird nun mit verdünnter Schwefelsäure unter gleichzeitigem Durchleiten eines Dampfstromes vermischt. Die basischen Bestandteile gehen auf diese Weise in leicht lösliche schwefelsaure Salze über, die nun nach Erkalten von der schwarzen harten Teermasse getrennt werden können. Das der sauren Flüssigkeit noch beigemengte Pyrrol wird durch Erhitzen ziemlich entfernt. Die von etwas verharzter Masse abgegossene Flüssigkeit wird dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und so fast die Gesamtmenge der Basen in Freiheit gesetzt. Sie werden mit festem Alkali getrocknet, dann destilliert und zur völligen Befreiung vom Pyrrol noch mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, hierauf wird wieder mit Alkali abgeschieden und dann sorgfältig fraktioniert. Das zwischen 115—121° übergehende Destillat enthält das Pyridin.

Darstellung aus Steinkohlenteer: Zur Verarbeitung auf Pyridin und Pyridinbasen wird das sogenannte Leichtöl herangezogen. Man behandelt es mit Schwefelsäure, treibt die

---

[1]) G. Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 721 [1885].
[2]) Haitinger u. Lieben, Monatshefte f. Chemie **6**, 320 [1885].
[3]) Perkin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 366 [1866].
[4]) P. Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 784 [1907].
[5]) Eug. Sellmann u. W. Geller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1921 [1888].
[6]) Wilhelm Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2342 [1879].
[7]) Vgl. auch Wilhelm Königs, Studien über die Alkaloide. München 1880.
[8]) Vgl. hierzu z. B. Jul. Wilh. Brühl, Die Pflanzenalkaloide. In Gemeinschaft mit E. Hjelt u. Ossian Ashan. Braunschweig 1900. S. 8ff.
[9]) Malys Jahresber. d. Tierchemie **32**, 518 [1909].
[10]) Aug. Richard, Bulletin de la Soc. chim. (II), **32**, 487 [1879]. — Vgl. auch Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Braunschweig 1889—1891. S. 12ff.

nichtbasischen Bestandteile Kohlenwasserstoffe) mit Wasserdampf über, scheidet dann das Pyridinbasengemisch mit Natronlauge ab und trennt durch Fraktionierung[1]).

Darstellung im kleineren Maßstabe aus nicotinsaurem Calciumsalz (β-pyridincarbonsaurem Calcium): 20 g bei 150° entwässertes, nicotinsaures Ca-Salz werden mit etwas Ätzkalk (8 g CaO mit etwas H_2O angerührt) innig gemischt und in horizontal gelegenen Rohren vorsichtig erhitzt. Die überdestillierte Base wird mit Ätzkali getrocknet, durch Erwärmen auf ca. 50° im Ölbad von etwas Ammoniak befreit, dann bei 114—118° destilliert und nach Trocknen nochmals der Destillation unterworfen. Das bei 115—118° übergehende Pyridin ist rein. Ausbeute 7,5 g[2]).

Reindarstellung aus gewöhnlichem (käuflichen) Pyridin[3]): Das Pyridin wird destilliert, 20 g der zwischen 114—118° übergehenden Hauptfraktion werden in 100 g 10proz. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 l heißen Wassers versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Quecksilberdoppelsalz $C_5H_5NHCl.\ 2\ HgCl_2$, in feinen Nadeln aus, die noch aus Wasser umkrystallisiert werden. Das Salz wird mit Natron zersetzt, die freigemachte Base destilliert und mit festem Kali getrocknet; das reine Pyridin siedet dann bei 114° (korr. 114,8°). (Spez. Gewicht 1,0033 bei 0°.) Zur Reingewinnung des Pyridins ist besonders auch das ferrocyanwasserstoffsaure Salz geeignet. — Um Handelspyridin von beigemengtem Ammoniak zu reinigen, wird mit $MgHPO_4$-Krystallen (aus 2 T. Magnesiumsulfat und 3 T. Na_2HPO_4 dargestellt) geschüttelt, dann filtriert und rektifiziert[4]). (Bildung von Ammonium-Magnesiumphosphat und bei Gegenwart von Aminen Aminomagnesiumphosphat.) Ferner kann auch die Beständigkeit des Pyridins gegen Oxydationsmittel (konz. Salpetersäure oder Chromsäure) zum Zwecke der Reinigung herangezogen werden.

Nachweis und Bestimmung: Zum Nachweis dienen in erster Linie Geruch und Siedep. 114°. (Vgl. auch unter physikalischen und chemischen Eigenschaften.) Zur Bestimmung sind vor allem das in prismatischen Nadeln krystallisierende Quecksilbersalz des Pyridin-Chlorhydrates (Schmelzp. 177—178°; Hg = 60,88%) und das schwerlösliche Cadmiumsalz geeignet. Bei vorsichtigem Zusammenbringen einer Pyridinlösung mit einer verdünnten Tanninlösung entsteht noch bei einer Konzentration von 1 g Pyridin : 6000 ein Niederschlag[5]). Charakteristisch ist auch der blaßblaue Niederschlag, der auf Zusatz von Kupfersalzen zu Pyridin entsteht, und der in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löslich ist[6]). Verhalten gegen Metallsalze vgl. S. 1425 und unter Piperidin.

Bestimmung in wässeriger oder alkoholischer Lösung: Mittels α-Dinitrochlorbenzols kann in wässerigen oder alkoholischen Lösungen noch ein Pyridingehalt von $^1/_{10}$% nachgewiesen werden[7]). Die Reaktion beruht auf der leichten Additionsfähigkeit von α-Dinitrobenzol an Pyridin. Ausführung der Bestimmung: α-Dinitrochlorbenzol wird in alkoholischer Lösung mit der zu prüfenden Pyridinlösung versetzt. Nach gelindem Erwärmen und Durchschütteln kühlt man ab und fügt Natronlauge hinzu, wobei bei Gegenwart von Pyridin rotviolette Färbung eintritt.

Bestimmung des Pyridins in wässeriger Lösung[8]). Die wässerige oder salzsaure Lösung von Pyridin (mindestens 0,1 g) wird mit 20—30 Tropfen Salzsäure und mit Goldchlorid im Überschuß versetzt; das Gemisch wird eingedampft und im Exsiccator getrocknet. Der Kolbeninhalt wird mit Äther ausgewaschen, der Rückstand auf einen Filter gebracht und mit Äther gewaschen (höchstens mit 50 ccm). Das noch zurückgebliebene Golddoppelsalz wird in heißem Wasser gelöst und die Lösung im Tiegel eingedampft, dann wird mit dem übrigen Salz samt Filter vereint, verascht und gewogen; 196,6 g Gold entsprechen 79 g Pyridin.

Maßanalytische Bestimmung[9]): Eine abgewogene Menge Substanz wird in überschüssiger Normalsalzsäure gelöst und mit $^1/_5$ n-Pyridinlösung zurücktitriert; als Indicator ist Dimethylanilinorange in größter Verdünnung zu verwenden. Die weinrote Farbe der

[1]) Laiblin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 159 [1879]. — A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 1 [1888].
[2]) Laiblin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 159 [1879].
[3]) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 4 [1888].
[4]) L. Barthe, Bulletin de la Soc. chim. (III), **33**, 659 [1905].
[5]) Walter Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **47**, 498 [1902].
[6]) Oechsner, Bulletin de la Soc. Chim. **43**, 177 [1885].
[7]) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2571 [1899].
[8]) Maurice François, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 324—326 [1903].
[9]) Wilhelm Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1579 [1888].

sauren Lösung geht bei geringstem Überschuß von Pyridin in Goldgelb über. Es ist bis zur rein weinroten Farbe zu titrieren.

Praktische Verwendung: Pyridin dient als Desinfektions- und Konservierungsmittel; zur Herstellung photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen. Rohpyridin, mit Holzgeist gemischt, findet als Denaturierungsmittel von Branntwein Verwendung. Als Lösungsmittel. Geeignet bei Darstellung von Säureanhydriden, von Amidoderivaten[1]), bei Acetylierungen von Alkoholen und Phenolen (die sog. Pyridin-Acetylierungsmethode)[2]). — Wurde infolge seiner Lähmung der Herz- und Lungenenden des Vagus gegen Asthma empfohlen.

Physiologische Eigenschaften: His[3]) erbrachte als erster den Nachweis, daß beim Hunde nach Eingabe von Pyridin (in Form von 5proz. essigsaurer Lösung) im Harn Methylpyridylammoniumhydroxyd ($C_6H_5NCH_3OH$ erscheint. Dieser Befund wurde später von verschiedenen Seiten bestätigt[4])[5]). Dasselbe Resultat wurde auch nach Eingabe von Pyridinchlorhydrat erhalten[6]). Nach Oechsner de Coninck soll Pyridin, das dem Hunde als neutrales Chlorhydrat zugeführt wurde, den Organismus mindestens zum größten Teil unverändert verlassen[7]). Junge Hunde, die nur Milch aufgenommen haben, vermögen die Methylverbindung nicht zu bilden. Die Methylierung tritt ein, sobald die Tiere einige Zeit Pferdefleisch erhalten haben; das zugeführte Pyridin wird später auch nach ausschließlicher Ernährung mit Milch in das Methylpyridylammoniumhydroxyd übergeführt. Nach Darreichung von Pyridin an Kaninchen wurde im Harn unverändertes Pyridin aufgefunden. Dieses letztere Ergebnis wurde auch nach gleichzeitiger Verabreichung von Theobromin erhalten — das zugeführte methylhaltige Produkt war ohne Einfluß[5]). Auch die Art der Nahrung erwies sich in diesem Falle belanglos für die Ausscheidungsform des Pyridins. Im Harn der Kaninchen, die wochenlang mit Milch oder acht Tage lang mit Pferdefleisch gefüttert worden waren, konnte ebenfalls nur Pyridin nachgewiesen werden[6]). Hühner, die mit Reis ernährt waren, und die täglich 1 g Pyridin in Form des Acetats erhalten hatten, schieden im Harn, wie die Hunde, Methylpyridylammoniumhydroxyd aus[7]).

Nach Inhalation von Pyridin soll dasselbe unverändert im Urin, im Speichel und in der Expirationsluft nachzuweisen sein[8]).

Pyridin erwies sich nur als wenig toxisch[9]) [10]). Hunde vertrugen in Form von wässeriger Acetatlösung wochenlang Gaben von 1 g täglich; ab und zu traten Durchfälle und Erbrechen auf[11]). Als neutrales Chlorhydrat wurden Dosen von 1,25 g per os ohne Schaden vertragen[7]). Für Weizen wirkt Pyridin erst in Konzentrationen von mehr als 1000 per Million toxisch[12]). (Vgl. unter Piperidin S. 1442.

Pyridindampf ist für Bakterien sehr giftig[13]). Schimmelpilze werden durch Pyridin am Wachstum gehindert. Pyridinlösungen vermögen in Konzentrationen von 1 : 700 das Wachstum von Streptokokken, von Staphylokokken, Bac. coli zu verzögern[11]).

Werden einige Tropfen Pyridin auf das Herz gebracht, so hört dasselbe fast auf zu schlagen[10]). Pyridinvergiftungen sind immer von paralytischen Erscheinungen begleitet. Die Art der Einführung des Pyridins ist für die Wirkung mehr oder weniger gleichgültig[10]).

---

[1]) P. Freundler, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 712 [1903].

[2]) P. Freundler, Bulletin de la Soc. chim. (III) **31**, 616, 621 [1904]. — K. Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3899 [1904]. — K. Auwers u. R. Bondy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3905ff. [1904]. — A. Michael u. Eckstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 50 [1905].

[3]) W. His, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **22**, 253 [1887].

[4]) Rudolf Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 112 [1894]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2906 [1894]. — Walter Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **47**, 498 [1909].

[5]) Emil Abderhalden, Carl Brahm u. Alfred Schittenhelm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 32 [1909].

[6]) Emil Abderhalden u. Carl Brahm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 133 [1909].

[7]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1887**, 755.

[8]) Ziu-nosuke Hoshiai, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 118 [1909].

[9]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **40**, 376 [1889].

[10]) Bochefontaine, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1883**, 5. — Laborde, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1883**, 11.

[11]) Walter Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **47**, 498 [1902].

[12]) Oswald Schreiner u. Edmund C. Shovey, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1307 [1908].

[13]) Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 926 (Falkenberg).

Pyridininhalationen verursachen zunächst respiratorische Dyspnöe durch Trigeminusreizung, dann tritt Verlangsamung der Atmung ein und schließlich Schlaf[1]).

Als geeignete Darreichungsform von Pyridin wird Pyridintannat empfohlen[2]). (Darstellung durch Eingießen von einer verdünnten Pyridinlösung in überschüssige verdünnte Tanninlösung bei nicht über 10°.) Versuche zur Feststellung der Wirkung von Pyridincholin, Pyridinneurin und Pyridinmuscarin wurden von Coppola[3]) ausgeführt. Der Giftigkeitsgrad steigt in der Reihenfolge: Oxäthylen-, Vinyl-, Dioxyäthylenderivat. Das Pyridincholin ist ca. viermal so giftig als das Pyridin. Während dieses auf die cerebrospinalen Zentren wirkt, übt das Pyridincholin seine Wirkung besonders auf die Endigungen der motorischen Nerven aus. — Pyridinverbindung als Nahrsubstanz: Aspergillus niger wächst auf einer Nährlösung von 1% nicotinsaurem Natrium und 3% Rohrzucker[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Pyridin ist eine schwache Base. Scharf riechende, farblose Flüssigkeit; mischbar mit Wasser. Reines Pyridin bläut Lackmuspapier nicht[5]). Nach neuerer Angabe erstarrt das reine, trockne Pyridin bei —42° zu Haufen langer Nadeln[6]). Absolut trocknes, über Bariumoxyd destilliertes Pyridin krystallisierte bei ca. —60° in schönen Nadeln; 1 Tropfen Wasser verhinderte die Krystallisation[7]). Siedep. 18,5° bei 12 mm, 18,7° bei 12,86 mm, 28,3° bei 21,96 mm, 34,3° bei 30,66 mm, 35,4° bei 32,38 mm, 45,3° bei 60 mm und 50,8° bei 93,28 mm[8]). Reines und getrocknetes Pyridin von Merck: Siedep. 115,1°, $d_{25}^{4} = 0,97794$ und $n_D^{25} = 1,50700$; von Kahlbaum: Siedep. 115,3°, 0,97796 und $n_D^{25} = 1,50729$[6]). Bei 760 mm Siedep. 115,2°; Dichte: $d_4^{15} = 0,989305$[9]). Bei 760 mm Siedep. 115,51°[10]). Siedep. 116—116,2° bei 759,5 mm. Molekulare Siedepunktserhöhung[11]). Spez. Gewicht 0,88263—0,8826 (115°/4°)[12]); 0,9944 bei 4°; 0,9894 bei 10°; 0,9855 bei 15°; 0,9816 bei 20°[13]). Spezifische Wärme[14]). Molekulardrehung[15]). Verbrennungswärme 659,2 Cal.[16]). Verbrennungswärme im flüssigen Zustande bei konstantem Volumen 664,68 Cal., bei konstantem Druck 665,1 Cal.; im gasförmigen Zustand bei konstantem Druck 673,7 Cal. Spezifische Wärme zwischen 16 und 96—98°: 33,5 Cal. Verflüchtigungswärme 8,57 Cal. Bildungswärme im flüssigen Zustande —21,1 Cal., im gasförmigen Zustande —29,7 Cal.[17]). Spezifische Wärme 0,4315 zwischen 21,5—107,6°[18]). Verdampfungswärme[18]). Spez. Wärme 0,4313 zwischen 108—21°[18]). Verdampfungswärme beim Siedepunkt 104,0[18]). Oberflächenspannung[19]). Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen (Messungen in freier Luft)[20]). Kryoskopisches Verhalten[21]). Brechungsvermögen $\mu = 1,51290$[22]). Elektrisches Leitfähigkeitsvermögen[23]). Über Elektrolysen in Pyridin[24]). Liefert mit Schwefelwasserstoff gut leitende Lösungen[25]). Viscosität von Pyridinlösungen; physico-

[1]) B. Silva, Annali di Chim. e di Farmacol. **1886**; Malys Jahresber. d. Tierchemie **16**, 359 [1886].

[2]) Walter Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **47**, 498 [1902].

[3]) F. Coppola, Malys Jahresber. d. Tierchemie **15**, 113 [1885].

[4]) Friedrich Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 274.

[5]) L. Barthe, Bulletin de la Soc. chim. (III) **33**, 659 [1905].

[6]) J. v. Zawidzki, Chem.-Ztg. **30**, 299 [1906].

[7]) Jul. Schmidlin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1710 [1904].

[8]) Georg W. A. Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Leipzig 1885. S. 95.

[9]) J. Constam u. John White, Amer. Chem. Journ. **129**, 2 [1903].

[10]) W. Longuinine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 367 [1899].

[11]) A. W. Speranski u. E. G. Goldberg, Chem. Centralbl. **1901** (I), 659.

[12]) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 566 [1886].

[13]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 701 [1889].

[14]) A. Colson, Annales de Chim. et de Phys. VI, **19**, 408 [1890].

[15]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1245 [1896].

[16]) J. Constam u. John White, Amer. Chem. Journ. **29**, 18 [1903].

[17]) Marcel Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1794 [1898].

[18]) Louis Kahlenberg, Chem. Centralbl. **1901** (II), 83.

[19]) Paul Dutoit u. Louis Friedrich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **30**, 328 [1900].

[20]) Th. Renard u. Ph. A. Guye, Journ. de Chim. phys. **5**, 81 [1907].

[21]) Guiseppe Bruni, Gazzetta chimica ital. **28**, 259 [1898].

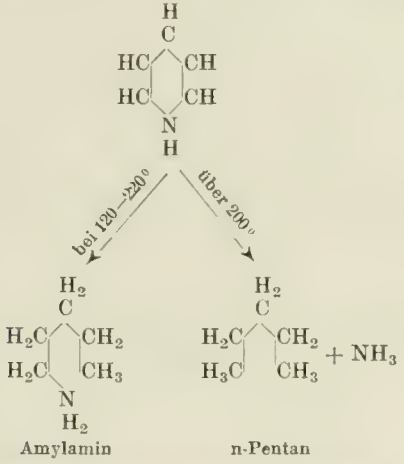
[22]) G. Carrara, Gazzetta chimica ital. **24** (I), 278 [1894].

[23]) G. Carrara u. M. G. Levi, Gazzetta chimica ital. **32** (II), 36 [1902].

[24]) M. G. Levi u. M. Voghera, Gazzetta chimica ital. **35** (I), 277 [1905].

[25]) James Wallace Walker, Douglas Mc. Intosh u. Ebenezer Archibald, Journ. Chem. Soc. **85**, 1098 [1904].

chemische Eigenschaften von Mischungen von Pyridin und Wasser[1]). Pyridin ist ziemlich beständig. Beim Kochen mit konz. Salpetersäure oder Chromsäure tritt keine Zersetzung ein. Aufspaltung findet statt beim Überleiten mit überschüssigem Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei höheren Temperaturen; bei 120—220° bildet sich Amylamin, bei noch höheren Temperaturen erhält man dagegen Ammoniak und neben anderen Kohlenwasserstoffen Pentan[2]):



Bei Gegenwart von wenig Natrium polymerisiert sich Pyridin in der Kälte im Verlauf einiger Tage[3]). Durch Eintragen von Natrium in wasserfreies, erwärmtes (auf ca. 75—80°) Pyridin entstehen α-Dipyridyl, Isonicotin, Dipyridin (Anderson) und harzige Produkte[4]). Pyridin gibt mit trocknem Chlor Pyridinchlorid C_6H_5NCl und Dichlorpyridin (Dichlorpyridinhydrochlorat $C_5H_3Cl_2 \cdot N \cdot HCl$); bei Gegenwart von Wasser werden andere Produkte gebildet; bei Anwesenheit von Alkali tritt unter heftiger Reaktion tiefgreifende Zersetzung ein, wobei Stickstoffentwicklung stattfindet[5]). Wird die salzsaure Lösung von Pyridin mit Brom versetzt, so entsteht ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag von C_5H_5NBr, der beim Erhitzen zersetzt wird. Pyridin wird von Silbernitrat reduziert[6]). Es fällt schon in der Kälte Eiweiß. Es kann Harnsäure auch bei Gegenwart größerer Mengen Salze in Lösung halten[7]). Vermag Kohle zu lösen[8]). Pyridin wird (wie Picolin) von Ferroammonsulfat absorbiert[9]). Pyridin fällt verschiedene Metallsalze. Aus wässerigen Lösungen von Ferrichlorid, Ferrosulfat, Aluminiumsulfat, Chromochlorid und -sulfat werden durch Pyridin die Metallhydroxyde gefällt; die Mehrzahl der übrigen Metallsalze bildet Doppelverbindungen, z. B. entsteht aus wässerigen Lösungen von Pyridin im Überschuß mit Zinkchlorid ein voluminöser, weißer Niederschlag von Zinkchloridpyridin; mit Kupferchlorür entsteht Kupferchlorürpyridin $Cu_2Cl_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ und $Cu_2Cl_2 \cdot 6\,C_5H_5N$, mit Quecksilberchlorid Quecksilberchloridpyridin usw.[10])[11])[12]). Festes Kupferchlorür gibt mit Pyridin im Überschuß bei Luftabschluß unter starker Erwärmung eine dunkelgrüne Lösung, die beim Erkalten große, durchsichtige, grünlichgelbe Krystalle (häufig Oktaeder mit Würfeln und Rhombendodekaedern) ausscheidet[11]). Pyridin[13]) fällt die Zink-, Eisen-, Mangan- und Alkalisalze in der Kälte, Nickelsalze erst beim

---

[1]) Harold Hartley, Noel Garrod Thomas u. Malcolm Percival Applebey, Journ. Chem. Soc. **93**, 538 [1908].
[2]) Paul Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 784 [1907].
[3]) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. [2] **43**, 178 [1885].
[4]) H. Weidel u. M. Russo, Monatshefte f. Chemie **3**, 884 [1882].
[5]) Keiser, Amer. Chem. Journ. **8**, 312 [1886].
[6]) A, W. Speranski u. E. G. Goldberg, Chem. Centralbl. **1901** (I), 659.
[7]) Walter Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **47**, 498 [1902].
[8]) P. Phillips Bedson, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 147 [1908].
[9]) D. R. P. Kl. 79c, Nr. 145 727; Chem. Centralbl. **1903** (II), 1156.
[10]) A. Werner u. W. Schmujlow, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **15**, 18 [1897].
[11]) Wilhelm Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1578 [1888].
[12]) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 177 [1885].
[13]) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 336 [1858].

Erhitzen; der Niederschlag löst sich im Überschuß der Base. Kupfersalzlösungen geben mit Pyridin blaßblauen Niederschlag, der sich im Überschuß der Base tiefblau löst. Das Pyridin hat große Neigung, Doppelsalze zu bilden, die meistens leicht krystallisieren und die Metalloxyde in einem solchen Zustand enthalten, daß sie durch überschüssiges Pyridin nicht gefällt werden[1]). Pyridin vermag Metallsalze zu lösen, z. B. Aluminiumchlorid, Bleibromid, Eisenchlorid, Natriumnitrit, Natriumbromid, Natriumjodid, Wismutchlorid, Zinnchlorür, Zinnchlorid[2]). Für die Pyridinlösungen zahlreicher Metallsalze wurde die Ionenreaktion nachgewiesen[3]). Pyridin bildet mit verschiedenen Metallionen Komplexe, wie $AgPyr_2$, $NiPyr_2$, $CdPyr_2$, $ZnPyr_2$, die eine viel geringere Stabilität als NH_3 besitzen[4]). Pyridin gibt vielfach mit verschiedenen Metallsalzen, im Gegensatz zum Piperidin, keine Fällung[5]). Auch im Verhalten gegen Tannin, ferner gegen Phenole und Phenolsäuren unterscheidet sich Pyridin vom Piperidin, das mit diesen Verbindungen charakteristische Färbungen, mit Tannin in alkoholischen Lösungen Fällung gibt, während Pyridin damit keine bemerkenswerten Erscheinungen erkennen läßt[6]). Vgl. hierzu die unter Piperidin angeführte Tabelle, S. 1445 und 1446.

Salze: Einfache Salze des Pyridins mit Säuren: Salze mit anorganischen Säuren: Das Pyridin bildet als Base mit Säuren normale, häufig krystallisierende und beständige Salze. Salzsaures Pyridin $C_5H_5N \cdot HCl$. Pyridin wird mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung eingedampft. Lange Krystalle, zerfließlich, sublimiert unverändert. In Wasser und in Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Äther[1]). — Bromwasserstoffsaures Pyridin $C_5H_5N \cdot HBr$. Scheidet sich beim Eindampfen in spießförmigen Krystallen ab; zerfließlich[1]). — Jodwasserstoffsaures Pyridin $C_5H_5N \cdot HJ \cdot H_2O$[7]). Farblose, nadelartige Krystalle. In Wasser und in Alkohol leicht löslich; unlöslich in Äther. Schmelzp. gegen 268° unter geringer Zersetzung. Die Krystalle farben sich braun und geben nach einigen Tagen Pyridin ab. — $C_5H_5N \cdot HJ$. Entsteht auf Zusatz frisch destillierter Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,96) zu reinem Pyridin (unter Kühlung). Das mit Äther gewaschene Produkt nimmt kein Krystallwasser auf[8]). Weiße, tafelartige Krystalle. Nicht zerfließlich[1]). In Wasser und in Alkohol leicht löslich. — Salpetersaures Pyridin $C_5H_5N \cdot HNO_3$. Entsteht beim Mischen von Salpetersäure mit Pyridin. Krystallnadeln oder seltener Prismen (aus Wasser und Alkohol). Nicht zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unverändert. Entzündet sich beim Erhitzen auf dem Platinblech[1]). — Pyridinsulfat $C_5H_5N \cdot H_2SO_4$. Zweifach schwefelsaures Pyridin. Entsteht beim Übersättigen von Schwefelsäure mit Pyridin; es scheidet sich beim Abdunsten auf dem Wasserbad als krystallinische Masse ab. Stark saures Salz. In Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich; unlöslich in Äther[1]).

Salze des Pyridins mit organischen Säuren: Pyridin gibt mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure Verbindungen, die höher als Pyridin, ziemlich konstant sieden; bei Vergasung tritt Dissoziation ein[9]). Pyridinformiat $C_5H_5N \cdot 3\,HCOOH$. Bildet sich beim Vermischen von 25 g reinen Pyridins mit 44 g Ameisensäure. Siedep. gegen 148—150°. Farblose Flüssigkeit, die in wässeriger Lösung sauer reagiert. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. — Pyridinacetat $2\,C_5H_5N \cdot 3\,C_2H_4O_2$. Bildung durch Vermischen der entsprechenden Mengen der Komponenten. Flüssigkeit, die schwach nach Essigsäure und Pyridin riecht. Siedep. 139—140°. In Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen löslich. — Pyridinpropionat, aus 10 g reinem Pyridin und 36 g Propionsäure. Farblose Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion. Siedep. 148—150°. In Wasser und Äther löslich. Wird von Alkalien zersetzt. — Zweifach saures Pyridincitrat[10]) $C_5H_5N \cdot C_6H_8O_7$. Schmelzp. 123°. — Pyridinbitartrat[10]), saures Pyridintartrat $C_5H_5N \cdot C_4H_6O_6$. Schmelzp. 154°. Neutrales Pyridintartrat[11]) $(C_5H_5N)_2 \cdot C_4H_6O_6$. — Pyridinpikrat[12]) $C_5H_5N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln,

[1]) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 336 [1858].
[2]) Alex Naumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4609 [1904].
[3]) Joh. Schroeder, Habilitationsschrift, Gießen 1904; Chem. Centralbl. **1904** (II), 454.
[4]) H. Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2768 [1904].
[5]) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 177 1885].
[6]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 562 [1897].
[7]) P. F. Trowbridge, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 326 [1897].
[8]) P. F. Trowbridge, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 327 [1897].
[9]) John A. Gardner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1587 [1890].
[10]) O. Anselmino, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 151 [1903].
[11]) Hermann Großmann u. Leo Wienecke, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 414 [1906].
[12]) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 5 [1888].

schwer löslich. Schmelzp. 162°. Es sind noch verschiedene Verbindungen des Pyridins mit Säuren der Fettsäurereihe, Homologen der Ameisensäure, beschrieben, die keine aus äquimolekularen Mengen Säure und Base zusammengesetzten normalen Salze darstellen.

Doppelsalze des Pyridins: Das Pyridin bildet teils als solches, teils in Form der Halogenhydrate mit vielen Metallsalzen eine große Reihe von Doppelverbindungen, die sich vielfach durch leichte Darstellung aus den Komponenten, durch charakteristische Krystallform, Farbe, Schmelzpunkt, Schwerlöslichkeit und Verhalten gewissen Reagenzien gegenüber auszeichnen. Sie dienen häufig zur Abscheidung und Identifizierung des Pyridins. Von diesen zahlreichen Doppelsalzen seien hier angeführt:

Pyridin-Quecksilberchlorid[1]) $C_5H_5N \cdot HgCl_2$. Entsteht beim Vermischen von Pyridin und Quecksilberchloridlösung unter starker Erwärmung und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, nadelförmigen Krystallen ab, die aus Alkohol umkrystallisierbar sind. Schwer löslich in Wasser, löslich in Säuren und in abs. Alkohol. Bildet mit Ammoniak einen weißen Niederschlag ($HgCl_2 + 2\,NH_3 = HgCl_2, 2\,NH_3$). — Pyridinchlorhydrat-Quecksilberchlorid[2]) $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2\,HgCl_2$. Pyridin wird in Salzsäure gelöst und mit einer heißen, wasserigen Lösung von $HgCl_2$ versetzt; beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln ab. Schmelzp. 177—178° (aus Wasser umkrystalliert). Wird zum Nachweis des Pyridins benutzt. — Andere Verbindungen von Pyridin mit Quecksilberchlorid: $2\,C_5H_5N \cdot HgCl_2$, $2\,C_5H_5N \cdot 3\,HgCl_2$. — Pyridin-Cadmiumchlorid[3]) $2\,C_5H_5N \cdot CdCl_2$. Scheidet sich auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid zu Pyridin in seidenglänzenden Nadeln ab. Fast nicht löslich in siedendem Alkohol, leichter löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. Verliert bei Temperaturen von 100—150° ziemlich leicht 1 Mol. Pyridin, bei längerem oder höherem Erhitzen entweicht auch das zweite Mol. Pyridin. —

Pyridin-Zinkchlorid[4]) $2\,(C_5H_5N) \cdot ZnCl_2$. Entsteht aus einer wässerigen Lösung von Zinkchlorid auf Zusatz von überschüssigem Pyridin als weißer voluminoser Niederschlag. Löslich in heißem, pyridinhaltigem Wasser; krystallisiert daraus in zentimeterlangen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln. Krystallisiert aus heißem Alkohol in glasglänzenden Prismen. (Dient zum Nachweis des Pyridins in denaturiertem Alkohol.) Wird von reinem Wasser, besonders beim Erhitzen, zersetzt. Löst sich in Salzsäure und geht dabei in das Doppelsalz Pyridinchlorid-Zinkchlorid $2\,(C_5H_5N \cdot HCl) \cdot ZnCl_2$ über, welches sich beim Eindampfen der Lösung in farblosen Krystallen abscheidet; leicht löslich in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol, aus welchem es in büschelartig gruppierten Nadeln krystallisiert. — Pyridinchlorhydrat-Ferrichlorid[5]) $C_5H_5N \cdot HCl, FeCl_3$. Aus Pyridin und Eisenchloridlösung unter Salzsäureeinleitung. Lebhaft gelber Niederschlag, vierseitig zugespitzte Prismen. — Ferrocyanwasserstoffsaures Pyridin[6])[7]) $2\,C_5H_5N \cdot H_4FeCy_6 + 2\,H_2O$. Gelbe Prismen, die schwer löslich in Alkohol, in kaltem Wasser und leicht löslich in warmem Wasser sind; unlöslich in Äther. Zersetzungsp. gegen 135°. — Ferricyanwasserstoffsaures Pyridin[6]) $2\,C_5H_5N \cdot H_3FeCy_6 + 2\,H_2O$. Gelbbraune, mikroskopische Prismen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol und nicht in Äther löslich sind. Zersetzungsp. gegen 125°. — Kobaltcyanwasserstoffsaures Pyridin[6]) $2\,C_5H_5N \cdot H_3CoCy_6 + 2\,H_2O$. Weiße, mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzungsp. ca. 175°. Verbrennt beim Erhitzen im Platinschiffchen unter Funkensprühen. — Pyridinpermanganate[8]), z. B. $2\,C_5H_5N \cdot MnO_4Ag$. Unbeständige, krystallinische Körper, die in Pyridin und mehr oder weniger auch in Wasser löslich sind. Beim raschen Erhitzen explodieren sie. — Pyridin-Goldsalze: Pyridinchlorid-Chloraurat $C_5H_5N \cdot HCl, AuCl_3$ (normales Golddoppelsalz). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 304°. Leicht löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol[9]). Kann ohne Veränderung bis auf 285° erhitzt werden. Durch Einwirkung von Wasser bzw. beim Aufkochen der wässerigen Lösung bildet sich unter Salzsäureverlust das einfache Salz $C_5H_5N \cdot AuCl_3$; gelbe

[1]) Alex Naumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4609 [1904].
[2]) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 5 [1888].
[3]) Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1578 [1888].
[4]) Monari, Jahresber. d. Chemie **1884**, 629. — Lachowicz u. Bandrowski, Monatshefte f. Chemie **9**, 516 [1888]. — Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1578 [1888].
[5]) Christensen, Jahresber. d. Chemie II, **74**, 183 [1906].
[6]) Friedrich Wagner u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 419 [1906].
[7]) Mohler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1015 [1888].
[8]) Klobb, Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 605 [1894].
[9]) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 336 [1858].

Tafeln[1]). Dieses Salz erhält man im amorphen Zustande aus einer wässerigen Pyridinlösung auf Zusatz einer unzureichenden Menge $AuCl_3$-Lösung und nach sofortigem Abfiltrieren. — Pyridinchlorhydrat-Platinchlorid[2]) $(C_5H_5N \cdot PtCl)_2 \cdot PtCl_4$. Entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Pyridinlösung. Orangefarbene, abgeplattete Prismen; leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in heißer, konz. Salzsäure[3]). — Doppelverbindungen mit organischen Salzen, z. B. Pyridin-Kupferacetat[4]) $C_5H_5N \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$. Smaragdgrüne, tafelartige oder prismatische Krystalle. — $4\,C_5H_5N \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$. Blaue, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Pyridin-Kupferoxalat[5]) $C_5H_5N \cdot C_2O_4Cu$. Himmelblaues Pulver. — **Verbindungen von Pyridin mit Bichromaten**[6]): Kupferbichromattetrapyridin $(Cu \cdot 4\,C_5H_5N) \cdot Cr_2O_7$. Dunkelgrüne, prismatische Krystalle. — Nickelbichromattetrapyridin $(Ni \cdot 4\,C_5H_5N)Cr_2O_7$. Bildet sich auf Zugabe von Pyridin zu Nickelcarbonat, CrO_3 und Wasser als rotbraune Krystallmasse. — Kobaltbichromattetrapyridin $(Co \cdot 4\,C_6H_5N)Cr_2O_7$. Dunkelbraunes Pulver. — Zinkbichromattetrapyridin $(Zn \cdot 4\,C_5H_5N)Cr_2O_7$. Orangefarbige Prismen; schwärzen sich am Licht. — Cadmiumbichromattetrapyridin $(Cd \cdot 4\,C_5H_5N)Cr_2O_7$. Orangefarbene Krystalle, die sich am Licht schwärzen. — Manganbichromattetrapyridin $(Mn \cdot 4\,C_5H_5N)Cr_2O_7$. — Silberbichromathexapyridin $(Ag \cdot 3\,C_5H_5N)_2Cr_2O_7$. Auf Zusatz einer heißen wässerigen Lösung von CrO_3, Pyridin zu einer wässerigen Lösung von Silbernitrat und Pyridin. Bildet orangefarbene, glänzende, plattenartige Krystalle. — Mercuribichromatdipyridin $(Hg \cdot 2\,C_5H_5N)Cr_2O_7$. Orangefarbene Prismen, die sich am Licht schwärzen. Mit CrO_3, H_2O, $Hg(NO_3)_2$-Lösung, die mit HNO_3 angesäuert ist, und viel Pyridin bilden sich goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Beide Salze explodieren beim Erhitzen über 300°. — Die Uranbichromatverbindung wurde nach reichlichem wiederholtem Zusatz von Pyridin zu einer heißen, konzentrierten, mit etwas Salpetersäure versetzten Lösung von Uranylnitrat (10 g) und CrO_3 (4 g) in Form orangefarbener Krystalle erhalten.

Derivate: Hydratverbindung. Hydrat[7]) $C_5H_5N + H_2O$. Flüssig. Spez. Gewicht 0,9896 bei 13,9°. — Hydrat $C_5H_5N + 3\,H_2O$[8]). Flüssig. Wurde abgeschieden aus Teerreinigungsschwefelsäure. Entsteht aus Pyridin und $^1/_3$ Vol. Wasser. Siedet konstant bei 92—93°. Spez. Gewicht 1,0219. Wird durch Ätzkali zerlegt. Bildung des Trihydrates nach Gony[9]) aus 1 Mol. Pyridin und 3 Mol. Wasser unter Wärmeentwicklung.

Bromverbindung $C_5H_5NBr_2$. Scheidet sich aus einer Lösung von Pyridinchlorid auf Zusatz von Brom in orangegelben, beim Erhitzen leicht zersetzlichen Krystallen ab[7]).

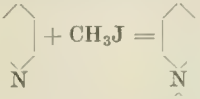
$(C_5H_5NBr_2)_2HBr$. Scheidet sich aus einer wässerigen Pyridinlösung auf Zufügen von Brom als krystallinisches Additionsprodukt aus, das schon an trockner Luft unter Verlust seine Farbe verändert. Auf Chloroform- oder Alkoholzusatz bildet sich daraus (nach 1tägigem Stehen) ein stabileres Produkt von $(C_5H_5N)_2Br_4$; es bildet rote Tafeln, die bei 126° schmelzen. Dieses Bromid ist in Wasser löslich und krystallisiert aus Bromwasserstoffsäure. Beim Erhitzen mit Wasser entwickelt es Brom; mit Ammoniak zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung; wird durch Kali oder Schwefelwasserstoff unter Pyridinbildung zersetzt[10]).

Pyridin-Chlormethylalkohol[11]) $C_5H_5N + CH_2Cl(OH)$. Bildet sich beim Vermischen der Komponenten. Hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen in Pyridinchlorhydrat und Formaldehyd.

Pyridin-Platinchlorür-Thioharnstoff[12]) $2\,C_5H_5N \cdot PtCl_2 \cdot 2\,CSN_2H_4$. Mikroskopische Prismen; in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich.

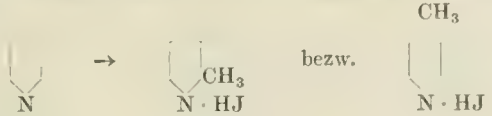
[1]) Maurice François, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1557 [1903].
[2]) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 56 [1851].
[3]) Weidel u. Hazura, Monatshefte f. Chemie **3**, 778 [1882].
[4]) Förster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3421 [1892].
[5]) Seubert u. Rauter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2825 [1892].
[6]) S. H. C. Briggs, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **56**, 246 [1908].
[7]) Beilstein, Ergänzungsband **4**, 105 [1899].
[8]) Heinr. Goldschmidt u. E. J. Constam, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2976 [1883].
[9]) Gony, Annales de Chim. et de Phys. [8] **9**, 130 [1906].
[10]) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. **38**, 127 [1882].
[11]) Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **12**, 534 [1891].
[12]) Kurnakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 585 [1893]. — Beilstein, Ergänzungsband **4**, 109 [1899].

Verbindungen mit Halogenalkylen. Als tertiäre Base bildet Pyridin mit 1 Mol. Halogenalkyl, entsprechend den Ammoniumverbindungen, Additionsverbindungen, Pyridonium- oder Alkylpyridylverbindungen[1]) genannt, nach folgendem Schema:



CH_3 J

Diese Pyridoniumjodide erleiden, wie Ladenburg zuerst fand, beim Erhitzen auf 300° eine Umlagerung, indem das mit dem Stickstoffatom verbundene Alkylradikal ein Wasserstoffatom des Pyridinringes ersetzt; dabei entsteht ein Alkylderivat eines Pyridinhomologen[2]). So bildet sich bei 300° z. B. aus dem Pyridinjodmethyl das jodwasserstoffsaure Salz von α- und γ-Methylpyridin:



CH_3 J
Pyridinjodmethylat α-Picolin-Jodhydrat (= α-Methylpyridinjodhydrat) γ-Picolin-Jodhydrat

Die Verbindungen der Pyridinbasen mit Methyljodid und mit anderen Alkyljodiden zeigen Natrium- oder Kaliumhydroxyd gegenüber ein sehr charakteristisches Verhalten. Beim Erhitzen damit bilden sie wasserstoffreichere, hydrierte Pyridinbasen von stechendem Geruch; nebenbei entstehen auch charakteristische Farbstoffe[2]). Beim Behandeln der Jodide der Pyridoniumbasen mit Natriumamalgam bilden sich unter Ersatz der Haloide flüchtige Basen, welche durch Silberoxyd wieder in die Ammoniumbasen übergeführt werden[3]), z. B.:

$$2\,C_5H_5N \cdot CH_3J + H_2 = 2\,HJ + 2\,C_5H_5N \cdot CH_3,$$
$$2\,C_5H_5N \cdot CH_3 + Ag_2O + H_2O = 2\,C_5H_5N \cdot CH_3OH + Ag_2.$$

Die Alkylpyridyljodide geben beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die Hydroxyde[4]), wie

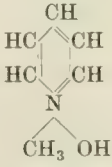
CH_3 OH

Diese Hydroxyde sind stark basische Verbindungen, welche sich beim Erwärmen unter Bildung stechend riechender Substanzen leicht zersetzen. Umlagerung derselben beim Erhitzen vgl. in der Einleitung zum Pyridin. Ähnliche Zersetzung der Jodide mit Ätzkali.

Von den Pyridoniumalkylen besitzt die Methylverbindung biologisches Interesse.

Methylpyridin (Methylpyridylhydroxyd oder Methylpyridyl-Ammoniumhydroxyd).

$C_6H_9NO = C_5H_5N(CH_3) \cdot OH$.



[1]) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 361 [1854]. — A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1497 [1881].

[2]) Calm - Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Braunschweig 1889—1901. S. 44. Vgl. auch Einleitung zum Pyridin.

[3]) A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1497 [1881].

[4]) Calm - Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Braunschweig 1889—1901. S. 59.

Vorkommen: Das Methylpyridyl-Ammoniumhydroxyd findet sich im Harn des Hundes und des Huhnes nach Eingabe von Pyridin bzw. dessen Salzen (des Acetates oder Chlorhydrates)[1]. Kutscher und Lohmann wiesen Pyridinmethylchlorid (isoliert als Aurat) im normalen Menschenharn nach. (Sie bringen diesen Befund mit dem Genuß von Kaffee und Tabak in Verbindung.)[2] (Eine Pyridinbase wurde von S. Fraenkel und Ed. Spiegler bei letalen Verbrennungen im Harn nachgewiesen.)[3])

Darstellung: Durch Behandeln von Pyridinjodmethylat $C_5H_5N \cdot CH_3J$ mit Silberoxyd[4]). Isolierung aus dem Harn[5]). Zur Darstellung der freien Base wird das aus dem Harn mittels Salzsäure und Platinchlorides abgeschiedene Platindoppelsalz des Methylpyridyl-Ammoniumhydroxydes mit Chlorkalium behandelt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Der nach dem Eindampfen zurückbleibende farblose und geruchlose Sirup, der das Chlorhydrat der Methylpyridylium-Verbindung darstellt, wird mit Silberoxyd zersetzt, dann wird vorsichtig eingeengt, wonach das Methylpyridyl-Ammoniumhydroxyd als nichtflüchtige Flüssigkeit hinterbleibt[5]).

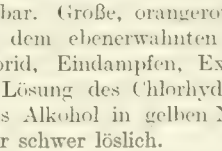
Nachweis: Zum Nachweis dient besonders das in orangeroten Tafeln krystallisierende chlorwasserstoffsaure Platinchloriddoppelsalz $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ (Pt-Gehalt 32,7%).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Methylpyridyl-Ammoniumhydroxyd bildet eine stark alkalische Flüssigkeit; farblos und geruchlos. Nicht flüchtig beim Einengen der wässerigen Lösung. Wird beim energischen Einengen oder leichter bei Gegenwart von Alkali zersetzt; es tritt zunächst Bräunung, dann Schwärzung und ein humusartiger Geruch auf[5]).

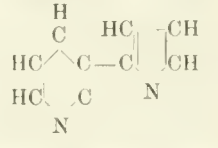
Salze:[5]) [6]) Platinchloriddoppelsalz des Methylpyridin-Chlorhydrates $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Aus heißem Wasser umkrystallisierbar. Große, orangerote Tafeln. — Goldchloriddoppelsalz $C_6H_7N \cdot HCl$, $AuCl_3$. Wurde aus dem ebenerwähnten Platinchloriddoppelsalz durch Behandeln desselben mit Kaliumchlorid, Eindampfen, Extrahieren mit Alkohol und Zusatz von Goldchlorid zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrates des so gewonnenen Methylpyridins erhalten. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln. In heißem Alkohol und in Wasser leicht löslich, in kaltem sehr schwer löslich.

Kombination von Pyridin und Pyrrol = **Pyridylpyrrol** (Muttersubstanz des Nicotins):

1-β-Pyridylpyrrol



wird durch trockne Destillation von β-Aminopyridin und schleimsaurem Salz gewonnen. Hellgelbe Flüssigkeit; fluorescierend. Siedep. 250,5—251° bei 730 mm Druck. Dient zur Synthese des Nicotins. Zu diesem Zwecke wird es durch pyrogene Reaktion in 2-β-Pyridylpyrrol



umgelagert, das durch Methylierung in 1-Methyl-2-β-pyridylpyrrol (Nicotyrin) übergeht; durch vorsichtige Hydrierung des Pyrrolringes - um dabei die Hydrierung des Pyridinringes zu

---

[1]) W. His, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **22**, 253 [1887]. — Rudolf Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 112 [1894]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2906 [1894]. — Emil Abderhalden, Carl Brahm u. Alfred Schittenhelm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 32 [1909]. — Emil Abderhalden u. Carl Brahm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 133 [1909]. — Walter Bräutigam, Pharmaz. Ztg. **47**, 498 [1902]. — Ziu-nosuke Hoshiai, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 118 [1909].

[2]) Fr. Kutscher u. Al. Lohmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 81 [1906]; Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genußm. **13**, 177 [1907].

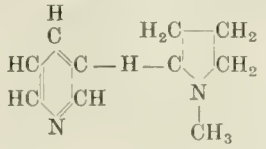
[3]) S. Fraenkel u. Ed. Spiegler, Wiener med. Presse **1897**, 154.

[4]) Hantzsch u. Kalb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3116 [1899].

[5]) W. His, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **22**, 253 [1887].

[6]) Ziu-nosuke Hoshiai, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 118 [1909].

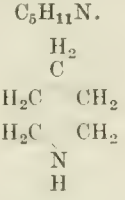
umgehen, wird zunächst das Jodnicotyrin dargestellt und dieses dann mit Zinn und Salzsäure behandelt — entsteht das Nicotin = 1-Methyl-2-β-pyridylpyrrolidin[1]):



Piperidin. Hexahydropyridin. Pentamethylenimid.

Mol.-Gewicht 85,10.
Zusammensetzung: 70,51% C, 13,03% H, 16,46% N.

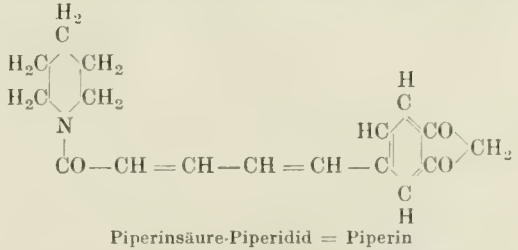
$C_5H_{11}N$.



Einleitung.

Das Piperidin steht ähnlich dem Pyrrol und dem Pyridin zu den Naturprodukten im wesentlichen nur in indirekter Beziehung. Als natürliches Produkt dürfte es nur als Begleiter des Pfefferalkaloides Piperin zu erwähnen sein. Dieser von W. Johnstone gemachte Befund mag jedoch nach den Untersuchungen von A. Pictet als fraglich erscheinen. Indirekt sind seine Beziehungen zur Pflanzen- und Tierwelt dagegen sehr mannigfaltig.

Piperidin, das hexahydrierte Pyridin, ist die Muttersubstanz zahlreicher, wichtiger Pflanzenalkaloide. Als solche wurde es im Jahre 1845 aufgefunden. Wertheim[2])[3]) und Rochleder[2]) hatten es zuerst aus dem Piperin durch Einwirkung von Natronkalk erhalten, ohne jedoch die wahre Natur der isolierten Base erkannt zu haben. Sie hielten die erhaltene Base zunächst für Anilin und dann für Picolin. Erst von Th. Anderson[4]), der sie ebenfalls aus dem Piperin, und zwar durch Einwirkenlassen von Salpetersäure[5]) gewann, wurde sie als neue Base erkannt und mit dem Namen Piperidin bezeichnet, der von Cahours, welcher diese Verbindung aus dem Pfefferalkaloid durch Behandeln mit Kalikalk gewonnen hatte, vorgeschlagen worden war. Spätere Untersuchungen zeigten, daß das Piperidin im Piperin mit seinem Stickstoffatom an die sogenannte Piperinsäure $C_{12}H_{16}O$ in folgender Weise gekettet ist:



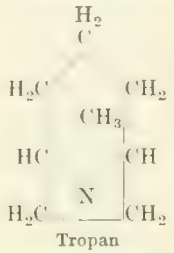
Piperinsäure-Piperidid = Piperin

Mittels des Piperidins gelang es auch, und zwar durch Erhitzen desselben mit Piperinsäurechlorid, das Piperin synthetisch darzustellen (Rügheimer 1882)[6]). Das Piperin ist als typisches Piperidinalkaloid aufzufassen, indem es nur ein am Stickstoffatom substituiertes

[1]) Vgl. Julius Schmidt, Pflanzenalkaloide. Dieses Handlexikon Bd. V, S. 35.
[2]) Rochleder u. Wertheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 255 [1845].
[3]) Theodor Wertheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 58 [1849].
[4]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 342 [1852].
[5]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 82 [1850].
[6]) Rügheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1390 [1882].

Piperidinderivat darstellt und einerseits leicht unter Bildung von Piperidin zerlegt wird, andrerseits unschwer mit Hilfe des letzteren synthetisiert werden kann.

In anderen Alkaloiden, die als Piperidinalkaloide bezeichnet werden können, bestehen kaum so nahe Beziehungen zum Piperidin. Sie stellen mehr oder weniger komplizierte, substituierte Piperidinverbindungen dar. Als einfachstes hierhergehöriges Alkaloid ist das auch nur an einer Stelle, aber an einem Kohlenstoffatom substituierte Piperidinderivat, das α-Coniin, zu nennen; es stellt ein α-Propylpiperidin dar. Als andere Piperidinabkömmlinge seien hier die Schierlingsalkaloide Methylconiin, ein N-Methyl-α-propylpiperidin, und das Conhydrin, das d-, α-Äthylpiperidylalkin, genannt. Als Alkaloide, die neben dem Piperidinring gleichzeitig noch einen anderen heterocyclischen Ring, und zwar den Pyrrol- bzw. Pyrrolidinring besitzen, kommen schließlich Solanum- und Cocaalkaloide in Betracht (vgl. unter Pyrrolidin, S. 1406), wie aus folgender Formulierung des Tropans, von dem sich genannte Pflanzenbasen ableiten, hervorgeht:



Tropan

In einer eigenartigen Verkettung mit einem Siebenring finden wir endlich das Piperidin auch in dem Alkaloid Chrysanthemin (vgl. unter Pyridin S. 1414). Im Pfeffer (schwarzen Pfeffer) wurde das Piperidin außer an Piperinsäure gebunden auch in Verbindung mit der Chavicinsäure in Form des Harzes Chavicin nachgewiesen.

Dem Piperidin kann man noch eine viel allgemeinere Beziehung zur Biochemie, allerdings auch mehr indirektere, als es nur als Stammsubstanz verschiedener Pflanzenbasen einnimmt, zusprechen. Wir meinen die Entstehungsmöglichkeit des Piperidins aus Eiweißkörpern (vgl. weiter unten unter Bildung aus Lysin) und den eng damit verknüpften Gedanken, den bereits 1890 Drechsel[1]) und dann in präziser Form vor allem Amé Pictet[2]) (1900) ausgesprochen haben, nach dem die Alkaloide allgemein von der Pflanze aus Eiweiß oder vielmehr aus Eiweißabbauprodukten durch Abbau, Umformung, synthetische Prozesse hervorgehen können[3]). Durch die nahen chemischen Beziehungen des Piperidins zum Pyridin, welches einerseits durch Oxydation aus ersterem entsteht, andererseits durch Reduktion in das Piperidin übergeht, ist das Hexahydropyridin auch in Verbindung zu dem ebenfalls zu Naturprodukten in mannigfaltiger Beziehung stehenden Pyridin zu bringen. Und in weiterer Verfolgung dieses Ableitungsgedankens haben wir auch einen gewissen Zusammenhang zwischen Piperidin und Pyrrolidin und Pyrrol, Substanzen, die in genetische Beziehung zum Pyridin (und zu Eiweißbausteinen, vgl. S. 1406 und 1379) zu bringen sind. Da nun das Pyrrolidin aus Tetramethylendiamin (Putrescin) entsteht, der Verbindung, die sich aus dem Eiweißspaltprodukte Ornithin durch Kohlensäureabspaltung (z. B. durch die Tätigkeit von Fäulnisbakterien) bildet, so sind in letzter Linie verschiedene Beziehungsmöglichkeiten zwischen Piperidin als Alkaloidstammsubstanz und dem Eiweiß gegeben. Als das dem Piperidin, seiner Bildungsmöglichkeit nach, am nächsten stehende Eiweißabbauprodukt dürfte das Lysin, eine Diaminocapronsäure, zu nennen sein; durch Fäulnis geht es unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Pentamethylendiamin, Cadaverin, über, aus welchem dann unter Ammoniakabspaltung Piperidin hervorgeht. Die Beziehungen des Piperidins zum Eiweiß bzw. zum Lysin und zum Pyridin, der wichtigen Muttersubstanz zahlreicher Pflanzenalkaloide, ist aus der am Schluß dieses Kapitels aufgestellten Tabelle deutlich zu ersehen.

In betreff des physiologischen Verhaltens des Piperidins (vgl. S. 1440) mag hier nur angedeutet sein, daß es stärker wirkt als das Pyridin — wie überhaupt ganz allgemein hydrierte Basen von stärkerer Wirkung sind als die entsprechenden weniger oder nicht hydrierten Verbindungen. Daß wasserstoffreichere Alkaloide stärker wirksam sind als die Alkaloid-

[1]) Drechsel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3096 [1890].

[2]) Vgl. hierzu Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].

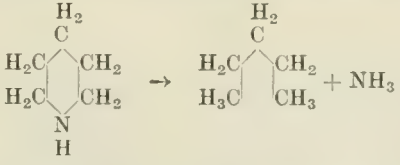
[3]) Vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 273.

basen mit gleichem Kohlenstoffgehalt, wurde bereits von M. Kendrick und Dewar im Jahre 1874 angegeben[1]). Über die Piperidinderivate läßt sich allgemein sagen, daß die alkylierten Verbindungen, sowohl die am Stickstoffatom als auch die am Kohlenstoff substituierten, eine gleiche Wirkung aufweisen, die sich beim Frosch in zentraler und peripherer, curareartiger Lähmung äußert und beim Warmblüter lediglich in zentraler Lähmung zum Ausdruck kommt. Die Wirkung der am Stickstoff substituierten Acylderivate besteht, ebenfalls nach R. und G. Wolffenstein[2]), hauptsächlich in Krampferscheinungen. (Vgl. unter physiologische Eigenschaften, S. 1441.)

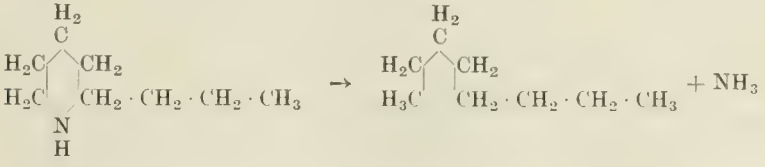
Wie schon kurz angedeutet, steht das Piperidin dem Pyridin sehr nahe. Die engen Beziehungen dieser beiden heterocyclischen, sechsgliederigen Gebilde wurden durch die von W. Königs mittels Erhitzens mit Schwefelsäure bewirkte Oxydation des Piperidins zum Pyridin und andererseits durch die erfolgreich ausgeführte Reduktion des letzteren zum Piperidin im wesentlichen bestätigt. Das Piperidin erwies sich demnach als ein erschöpfend hydrogeniertes Pyridin, als ein Hexahydropyridin. Bemerkenswert ist, daß die Anlagerung von Wasserstoff an Pyridin oder überhaupt an Pyridine stets zu Hexahydroprodukten, zum Piperidin oder zu den Piperidinen, führt. Die unvollständig hydrierten Pyridine, die Dihydropyridine (Pyridane) und die Tetrahydropyridine, welche als Piperideine bezeichnet werden, müssen auf andere Weise, z. B. durch Kondensationsvorgänge aus aliphatischen Verbindungen, gewonnen werden.

Das Piperidin stellt eine sekundäre Base dar, die in vieler Beziehung den sekundären aliphatischen Aminen ähnelt. Es bildet ein Nitrosoderivat; der Imidwasserstoff ist leicht substituierbar — durch Halogene und durch die verschiedensten Radikale, auch durch den Phenylrest. Mit 1 Mol. Halogenalkyl bildet es Alkylpiperidin, das weiter Halogenalkyl unter Bildung einer quaternären Verbindung addiert. Das Dimethylpiperidinhydroxyd, Dimethylpiperidinammonium, erleidet beim Erhitzen eine eigentümliche Zersetzung, indem unter Abgabe von 1 Mol. Wasser Ringaufspaltung und dabei Bildung von Δ^4-Pentenyldimethylamin stattfindet (vgl. S. 1454).

Die Aufspaltung des Piperidins oder der Piperidine gelingt leicht auf verschiedene Weise und führt zu aliphatischen Substanzen, aus denen, wenigstens zum Teil, die Piperidinverbindung durch Ringschließung (durch Kondensation) wiederhergestellt werden kann. So wird z. B. das Piperidin beim Erhitzen durch Jodwasserstoffsäure unter Ammoniakabspaltung in Normalpentan übergeführt.



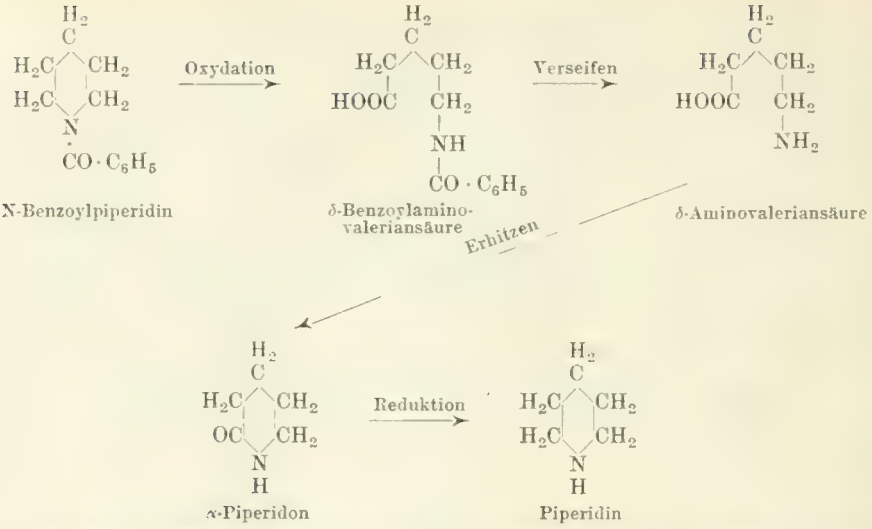
In ganz gleicher Weise ist z. B. auch das Piperidinalkaloid, das Coniin, ein α-Propylpiperidin, aufgespalten worden. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure liefert es dabei (nach Hofmann) das n-Oktan und Ammoniak:



α-Coniin n-Oktan

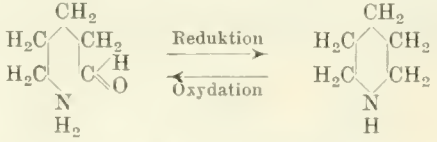
Wird das N-Benzoylpiperidin der Oxydation mittels Kaliumpermanganats unterworfen, so entsteht δ-Benzoylaminovaleriansäure, die leicht beim Behandeln mit Salzsäure in Benzoesäure und in δ-Aminovaleriansäure, die sog. Homopiperidinsäure, gespalten wird. Aus dieser letzteren kann durch Erhitzen wieder eine Ringverbindung, das Piperidon, gewonnen werden, welche bei der Reduktion Piperidin liefert:

[1]) M. Kendrick u. Dewar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1458 [1874].
[2]) R. u. E. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2408 [1901].

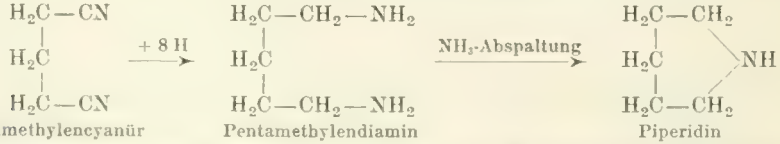


Eine Aufspaltung des Piperidins über die Benzoylpiperidinverbindung gelingt auch durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid, wobei das Dichlor- oder Dibrompentan entsteht. (Der Halogenpentankörper kann in das Cadaverin übergeführt werden; vgl. S. 1459).

Erwähnt seien auch die Wechselbeziehungen zwischen dem Amidovaleraldehyd und Piperidin; durch Oxydation kann das letztere in den erwähnten Aldehyd übergeführt werden, aus dem andererseits durch Reduktion das Piperidin entsteht (vgl. S. 1438):



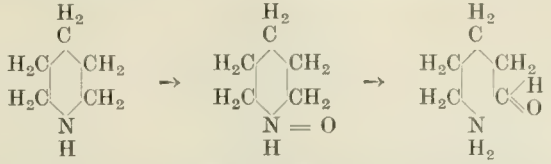
Von den Darstellungsmethoden sei an dieser Stelle noch die Gewinnung des Piperidins aus Trimethylencyanür erwähnt, die einerseits historisches Interesse verdient, da sie die erste erfolgreich durchgeführte Synthese des Piperidins ist und die ferner einen Beweis für die Konstitution des Piperidins liefert. Ladenburg gelang es im Jahre 1885, das erwähnte Cyanür mittels Natriums und Alkohols in das Pentamethylendiamin überzuführen und dieses durch Erhitzen in Form des salzsauren Salzes durch Abspaltung von Ammoniak unter Ringschließung ins Piperidin zu verwandeln — ein Vorgang, der durch folgende Formelbilder veranschaulicht wird:



Gegen Oxydationsmittel verhalten sich Piperidin und Piperidinbasen recht verschiedenartig. Energische Oxydation führt zum Pyridin. Die Oxydation des Piperidins zum Pyridin erinnert, wie bereits W. Königs[1]) betonte, an das Verhalten der aromatischen Hydroderivate, in welchen doppelte Bindungen des Benzolringes durch Addition von Wasserstoffatomen in einfache verwandelt sind und welche, bei passender Oxydation unter Verlust dieser Wasserstoffatome, die doppelte Bindung wiederherstellen. Der Oxydation des N-Benzoylpiperidins mit Kaliumpermanganat wurde bereits oben bei der Aufspaltung des Piperidinrings gedacht. Das Piperylurethan wird mittels Salpetersäure zur γ-Aminobuttersäure, der sog. Piperidin-

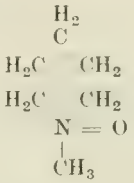
[1]) W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2342 [1879].

säure, oxydiert. Durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd wird das Piperidin zum Aminovaleraldehyd aufgespalten[1]); als Zwischenprodukt kann hier eine labile unbekannte Oxydform angenommen werden:

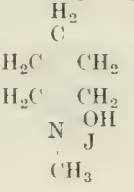


Labil, unbekannt Aminovaleraldehyd

Bei den N-Alkylpiperidinbasen, wie N-Methylpiperidin usw., konnte die der erwähnten labilen Oxydform analoge Oxyverbindung erhalten werden. Man gelangte zu den N-Alkyloxyverbindungen von der Konstitution



Sie enthalten den Sauerstoff locker gebunden, in peroxydartiger Form. Beim Behandeln mit Salzsäure wird aus den Oxybasen der Sauerstoff abgespalten. (Beim N-Äthylpiperidinoxyd wurde beim Erhitzen mit Salzsäure auch der δ-Aminovaleraldehyd erhalten.) Die freien Oxybasen setzen aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit, während diese Eigenschaft den entsprechenden Halogenverbindungen nicht zukommt. In diesen letzteren ist eine Hydroxylgruppe anzunehmen, wie folgende Formulierung zeigt:



Während Piperidin von Natrium nicht verändert wird, lassen sich im allgemeinen Piperidinbasen unter dem Einfluß von Natrium kondensieren, indem aus 2 Mol. der Basen 2 Atome Wasserstoff austreten, so daß Bindung zwischen 2 Pyridinringen entsteht und Dipyridyle gebildet werden[2]). Als Beispiel solcher Reaktionen ist die wenigstens teilweise erfolgreich durchgeführte Kondensation mittels Natriums beim Nitrosopiperidin und beim Benzoylpiperidin anzuführen, wobei unter Rückbildung von etwas Piperidin γ-Dipyridylverbindungen erhalten wurden. Daß beim Piperidin selbst keine Kondensation mit Natrium eintritt, ist jedenfalls auf die stark basischen Eigenschaften dieser Base zurückzuführen.

Die homologen Verbindungen des Piperidins, d. h. die C-substituierten Verbindungen, werden aus den entsprechenden Pyridinverbindungen durch Reduktion gewonnen (vgl. hierzu unter Derivate, S. 1461).

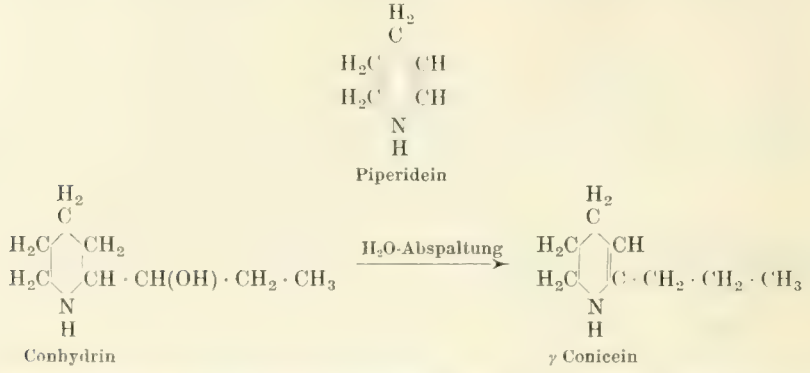
In betreff der Siedepunkte der Piperidine ist zu bemerken, daß sie niedriger als die entsprechenden Pyridinverbindungen liegen. Die Löslichkeit im Wasser nimmt mit zunehmendem Gehalt an Kohlenstoff ab.

Von den bereits oben kurz bedachten, unvollständig hydrierten Pyridinen, den Dihydropyridinen und den Tetrahydropyridinen oder Piperideinen, verdienen hier besonders die letzteren Erwähnung, da sie in enge Beziehung zu Alkaloiden zu bringen sind. So stehen sie in sehr naher Beziehung zu den Coniceinen, welche sich aus den Schierlingsalkaloiden Coniin und Conhydrin bilden. Aus dem letzteren können z. B. Coniceine durch Wasserabspaltung ge-

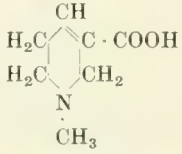
[1]) W. Wernick u. W. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1553 [1898].

[2]) Felix B. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2278 [1898].

wonnen werden. Die Verwandtschaft des Conhydrins und eines Coniceins, des γ-Coniceins, mit dem Piperidein kommt durch folgende Formeln zum Ausdruck:

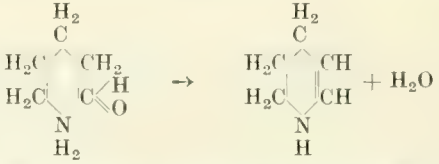


Ein Tetrahydropyridinsubstitutionsprodukt liegt auch in dem Schierlingsalkaloid Pseudoconhydrin vor. Ferner finden wir verschiedene Vertreter der Tetrahydropyridine unter den Arecaalkaloiden. Das Arecaidin ist eine N-Methyl-Δ^3-tetrahydronicotinsäure von der Zusammensetzung

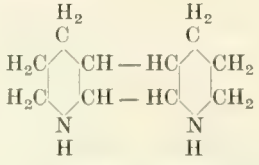


und das ebenfalls in der Arecanuß vorkommende Arecolin ist der Methylester der eben erwähnten Säure.

Die Piperideine werden durch Kondensationsprozesse aus aliphatischen Oxyaminverbindungen, aus Keto- oder Aldehydverbindungen oder auch durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen aus den Piperidinen gewonnen. So führt die Kondensation des δ-Aminovaleraldehyds unter Wasserabspaltung zum Piperidein selbst:



Das Piperidein ist eine starke Base, die sich leicht polymerisiert. Das aus Chlorpiperidin mittels Kochens mit alkoholischem Kali erhältliche Produkt ist bereits kein Piperidein, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung



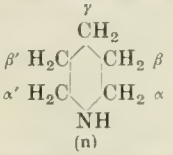
Das Dipiperidein kann auf verschiedene Weise zum Piperidin reduziert werden.

Durch Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht α-Oxypiperidein.

Die Dihydropyridine, die also um 4 Wasserstoffatome ärmer sind als Piperidine, können ebenfalls wie die Piperideine nicht durch Reduktion von Pyridinen gewonnen werden. Als Gewinnungsmethode sei hier nur die interessante Bildungsweise derselben aus quaternären Pyridiniumverbindungen erwähnt.

Die Dihydropyridine gehen leicht in die wasserstoffärmeren Pyridine über — ein Prozeß, der bereits bei mäßiger Oxydation stattfindet.

Nomenklatur: Die Bezeichnung der Ringatome des Piperidins geschieht so, daß das Stickstoffatom mit N (n), die Kohlenstoffatome im umgekehrten Sinne des Uhrzeigers mit α, β, γ, und β' α' benannt werden:



Die Namen der Piperidinabkömmlinge, d. h. der C-substituierten, homologen Verbindungen, leiten sich von denjenigen der korrespondierenden Pyridinverbindungen ab, indem nach der ersten Silbe die Bezeichnung „pe" eingeschoben wird: Picolin wird also zu Pipecolin, Lutidin zu Lupetidin, Nicotinsäure zu Nipecotinsäure usw.

Die wahren Homologen des Piperidins sind die C-substituierten Alkylpiperidine. Es gehören hierher die

Pipecoline = C-Methylpiperidine (α-Pipecolin, β-Pipecolin, γ-Pipecolin),

Lupetidine = C-Dimethylpiperidine (α-α'-Lupetidin, α-γ'-Lupetidin usw.).

Copelidine = C-Trimethylpiperidine (z. B. α-α'-Copellidin = α-Methyl-α'-äthylpiperidin, α-β'-Copellidin = α-Methyl-β'-äthylpiperidin, Copellidin = symm. Trimethylpiperidin).

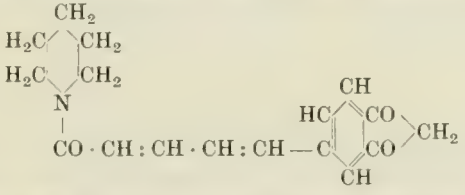
Coniin = Normalpropylpiperidin (ein Schierlingsalkaloid) usw.

Als Alkamine oder Alkine werden Verbindungen bezeichnet, die sowohl als Ammoniakverbindung als auch als Alkohol betrachtet werden können (A. Ladenburg)[1]). Die sich z. B. vom Piperidin ableitende Äthoxylverbindung dieser Klasse, das Äthoxylpiperidin $C_5H_{10} \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, wird als Piperäthylalkin benannt. — Ester solcher Verbindungen heißen Alkameine oder Alkeine. Ein Beispiel hierfür ist der Benzoesäureester des ebenerwähnten Piperäthylalkins, der Äthoxylpiperidinbenzoesäureester oder das Benzoylpiperäthylalkein von der Zusammensetzung $C_5H_{10} \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Spezieller Teil.

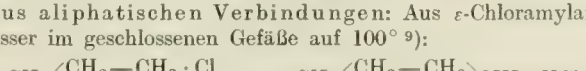
Vorkommen: Findet sich in Form von z. T. verhältnismäßig einfachen Derivaten unter den Pflanzenalkaloiden. Als Naturprodukt in sehr geringer Menge im Pfeffer als Begleiter des Piperins (vgl. auch unter Einleitung)[2]). Im Pfefferharz, in Radix pyrethri und Herba spilanthis in gebundener Form[3]).

Bildung: Aus dem Pfefferalkaloid Piperin, einer Verbindung von Piperidin mit Piperinsäure:



Das Piperidin wird aus dieser Verbindung durch trockne Destillation mit Natronkalk[4])[5])[6]), Kalikalk[7]), durch Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Einwirkung von Salpetersäure[8]) abgespalten (vgl. auch unter Darstellung).

Bildung aus aliphatischen Verbindungen: Aus ε-Chloramylamin durch kurzes Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefäße auf 100° [9]):



[1]) Vgl. Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. S. 192 [1891].

[2]) W. Johnstone, Chem. News **58**, 233 [1888]. — Vgl. auch Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3776 [1907].

[3]) Rud. Buchheim, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **5**, 455 [1876].

[4]) Rochleder u. Th. Wertheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 255 [1845].

[5]) Th. Wertheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 58 [1849].

[6]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 342 [1852].

[7]) Cahours, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **34**, 481; Annales de Chim. et de Phys. [3] **38**, 76 [1853].

[8]) Th. Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 82 [1850].

[9]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 421 [1892].

oder durch Erhitzen mit Kali unter Salzsäureabspaltung; ebenso aus dem ε-Bromamylamin. Aus Amidovaleraldehyd (der umgekehrt mit Wasserstoffsuperoxyd zu Piperidin oxydiert wird, vgl. Einleitung S. 1434) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in quantitativer Ausbeute[1]): 2 g salzsaurer Aldehyd, in 50 g Wasser gelöst, werden unter allmählichem Hinzufügen von 7 g Zink und der erforderlichen Menge Salzsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Eindampfen das krystallisierte Piperidinchlorhydrat gewonnen.

Aus δ-Aminovaleriansäure über α-Piperidon, das aus der δ-Aminosäure durch Kondensation entsteht; das Piperidon wird mittels Natriums, in ganz trocknem Amylalkohol, zu Piperidin reduziert[2]):

$$H_2C\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH_2\\CH_2-COOH\end{matrix} \rightarrow H_2C\begin{matrix}CH_2--CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}NH \rightarrow H_2C\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}NH$$

Aus Trimethylencyanür bzw. über das Pentamethylendiamin unter Ammoniakabspaltung[3]). Durch Lösen des Cyanürs in ca. der 8fachen Menge abs. Alkohols und Eintragen von 4 T. Natrium. Dabei entsteht zunächst nur wenig Piperidin, während hauptsächlich Pentamethylendiamin gebildet wird:

$$NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN + 4\ H_2 = (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(NH_2)_2.$$

Das Pentamethylendiamin wird in Form des salzsauren Salzes glatt durch rasche, trockne Destillation in Piperidinchlorhydrat übergeführt[3])[4]):

$$H_2C\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH_2\cdot HCl\\CH_2-CH_2-NH_2\cdot HCl\end{matrix} = H_2C\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}NH\cdot HCl + NH_4Cl$$

Aus Glutarimid $CH_2\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}NH$ bei der Destillation über Zinkstaub in geringer Menge neben Pyridin[5]).

Bildung von Piperidin durch Reduktion von Pyridin: In geringer Menge durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure[6]). In theoretischer Ausbeute durch Behandeln des Pyridins in alkoholischer Lösung mit Natrium[7]) (vgl. unter Darstellung).

Aus Pyridin durch elektrolytische Reduktion. Nach Felix Ahrens in guter Ausbeute in 10proz. schwefelsaurer Lösung bei einer Stromdichte von $D_{100} = 12$ Ampere mittels Bleikathode[8])[9])[10]). Die Reduktion vollzieht sich vorteilhaft bei Anwendung eines großen Überschusses der Säure und einer von Metallsalzen möglichst freien Säure; als Elektroden sind Blei oder Kohle verwendbar, das Blei ist bei Kathode durch Quecksilber oder Silber ersetzbar[11])[12]).

Aus α-Chlorpyridin entsteht durch energische Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung hauptsächlich Piperidin[13]). — Aus Picolinsäure

$$\begin{matrix}HOOC-\\ \\ N\end{matrix}$$

durch Erhitzen mit 20 T. starkster rauchender Jodwasserstoffsäuren während 3 Tage im Paraffinbade auf 250—270°[14]). Bildet sich aus N-Nitrosopiperidin mittels Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung an der Anode[15]).

---

[1]) Richard Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2991 [1893].
[2]) O. Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 286 [1902].
[3]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 53 [1888].
[4]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3100 [1885].
[5]) Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **12**, 281 [1883].
[6]) Wilhelm Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1854 [1881].
[7]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 156, 388 [1884]. — A. Ladenburg u. C. F. Roth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 513 [1884].
[8]) Felix B. Ahrens, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 577 [1896].
[9]) J. Tafel, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 220 [1900].
[10]) Vgl. auch Ludwig Pincussohn, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **14**, 379 [1896].
[11]) E. Merck, D. R. P. Kl. 12, Nr. 90 308 [1896]. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1339.
[12]) E. Merck, D. R. P. Nr. 104 664 [1898]; Chem. Centralbl. **1899** (II), 982.
[13]) Otto Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1299 [1899].
[14]) Eugen Seyfferth, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 242 [1886].
[15]) Felix B. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2272 [1898].

Darstellung. Aus Pfeffer[1]): Der alkoholische Auszug des Pfeffersamens wird unter Zusatz eines Überschusses von Ätzkali der Destillation unterworfen; es wird dabei die gesamte Menge des im Pfeffer enthaltenen Piperins gespalten. Nach ziemlich vollständiger Abdestillation des Weingeistes unter Zusatz von etwas Wasser erhält man ein stark alkalisch reagierendes Destillat, das nach Zugabe von Schwefelsäure oder Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade das Piperidin als wenig gefärbte Salzmasse neben Ammoniaksalz und etwas Pfefferöl zurückläßt. Man zieht das Piperidinsalz mit abs. Alkohol aus, dampft die alkoholische Lösung ein, nimmt dann, zur Beseitigung des öligen Pfefferöles, in sehr wenig Wasser auf, filtriert durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, erwärmt dann unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers auf dem Wasserbade und dampft schließlich zur Trockne ein. Ist nun der Geruch des Pfefferöles vollständig verschwunden, so wird das Piperidinsalz wieder in Wasser gelöst, die freie Base mit Ätzkali abgeschieden und die abgehobene ölartige Schicht rektifiziert. Ausbeute gut. — Darstellung aus Pyridin in schwefelsaurer Lösung mittels des elektrischen Stromes (vgl. unter Bildung S. 1438).

Zur Darstellung eignet sich noch die leicht ausführbare Reduktion des Pyridins mit Natrium. 20 g Pyridin werden mit 150 g abs. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und mit 75 g Natrium portionsweise ziemlich rasch versetzt; sobald die Reaktion träge wird, fügt man etwas Alkohol hinzu. Schließlich wird etwa das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird nach dem Neutralisieren mit Salzsäure zur Trockne verdampft, wobei das Piperidin in Form des krystallisierten Chlorhydrates zurückbleibt[2]).

Reinigung des käuflichen Piperidins[3]): Das käufliche Piperidin enthält mehr oder weniger Verunreinigungen in Form leicht oxydierbarer Verbindungen; es weist vor allem partiell hydriertes Pyridin auf. Zur Reinigung führt man es am besten in die Nitrosoverbindung über, die man in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur oder bei 50—60° (im letzteren Falle während 3—4 Stunden) behandelt und auf diese Weise reinigt. Zur Darstellung des freien Piperidins wird die Acetonlösung im Vakuum verdampft, in Toluol aufgenommen, die Nitrosoverbindung durch Einleiten von Salzsäure in die siedende Lösung zersetzt, dann wird vom ausgeschiedenen Piperidinchlorhydrat abfiltriert und über Kalihydrat rektifiziert. Aus 123 g Nitrosopiperidin (entsprechend 100 g angewandten Piperidins) wurden auf diese Weise etwa 100 g gereinigtes Nitrosopiperidin erhalten (also ein Verlust von etwa 18%) und 100 g Nitrosoverbindung lieferten 66,5 g reines Piperidin (90% der Theorie), das unter 757 mm Druck bei 106,2° destillierte.

Nachweis: Zum Nachweis des Piperidins dienen außer Bestimmung der üblichen Kennzeichen — eigentümlich ammoniakalisch-pfefferartiger Geruch, Siedepunkt usw. (vgl. unter Eigenschaften S. 1442) — verschiedene charakteristische Fällungs- und Farbreaktionen mit Salzen, mit Chinonen und Phenolverbindungen, die auch zur schnellen Unterscheidung von Piperidin und Pyridin herangezogen werden können. Besonders unterschiedlich ist das Verhalten dieser beiden Basen gegen alkoholische Lösungen von Tannin, die mit alkoholischer Piperidinlösung sofort einen Niederschlag erzeugen, während beim Pyridin keine Fällung entsteht, und ferner gegen Pyrogallol, Brenzcatechin und Gallussäure, die mit Piperidin Farberscheinungen liefern (vgl. hierzu des näheren unter Farb- und Fällungsreaktionen, S. 1444).

Zur Abscheidung und Analyse dient besonders das aus Alkohol und etwas Salzsäure in orangegelben Nädelchen sich abscheidende Platinchloriddoppelsalz + 1 Mol. Krystallalkohol von der Zusammensetzung $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + C_2H_5OH$, das bei 191° schmilzt[4]).

Zur quantitativen Bestimmung des Piperidins in Lösungen kann man einfach mit $^1/_{10}$n-Säure unter Verwendung von Methylorange oder Lackmus als Indicator titrieren. Verhalten gegen Harnsäure vgl. im folgenden.

Verwendung: Auf Grund der Fähigkeit des Piperidins, mit 1 Mol. Harnsäure eine in Wasser lösliche, gegen Phenolphthalein indifferente Verbindung (Salz, vgl. unter Salze

[1]) Th. Wertheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 75 [1863].
[2]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 51 [1888].
[3]) D. Vorländer u. Th. Wallis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 277 [1906]. — Analog dem beim Piperidin angegebenen Reinigungsverfahren lassen sich auch andere sekundäre Amine reinigen, falls nicht ungesättigte, kohlenstoffhaltige, gegen Kaliumpermanganat allzu empfindliche Reste vorliegen.
[4]) O. Wallach u. F. Lehmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 240 [1887].

S. 1447) zu bilden, kann eine Piperidinlösung von bekanntem Gehalte zur schnellen quantitativen Bestimmung der Harnsäure auf titrimetrischem Wege benutzt werden[1]). Mittlerer Fehler der Bestimmung beträgt nur 0,0002 g. Die Konzentration der wässerigen Piperidinlösung wird dabei am besten als $^1/_{20}$ normal gewählt (Einstellung gegen $^1/_{20}$ n-Salzsäure). Zur Bestimmung der Harnsäure im Urin wird dieselbe zunächst in titrierbare Form gebracht, z. B. nach L. Salkowski oder vorteilhaft nach Hopkin durch Abscheidung als Ammoniumsalz und Zerlegung derselben mit Salzsäure. Die dabei auskrystallisierte Harnsäure wird filtriert, salzsäurefrei gewaschen, dann nach Durchstoßen des Filters in wenig heißem Wasser (ca. 30 ccm) gelöst und in der Hitze titriert. Der Endpunkt ergibt sich durch bleibende Rotfärbung und Eintreten klarer Lösung. 1 ccm der $^1/_{20}$ n-Piperidinlösung, die 0,00425 g Piperidin enthält, entsprechen 0,0084 g Harnsäure.

Piperidin wurde, ebenfalls auf Grund der Bildungsfähigkeit einer in Wasser löslichen Harnsäureverbindung, als Medikament bei Gicht und harnsaurer Diathese empfohlen[2]). Zur Verwendung kam besonders das Piperid. tartar. Nach C. Paderi kommt jedoch dem Piperidinurcat keine bemerkenswerte praktische Bedeutung zu, da es lähmende Wirkung auf das zentrale und periphere Nervensystem ausübt[3]).

Physiologische Eigenschaften: Das Piperidin läßt, in sehr mäßigen Dosen genommen, keine besondere Wirkung erkennen. Seine Salze verhalten sich nach Buchheim[4]) dem Organismus gegenüber wie Ammonium- oder Äthylaminsalze.

1 g Piperidin ist für den Menschen noch ohne bemerkenswerte Wirkung. Für Kaninchen sind 0,5 g pro Kilogramm Körpergewicht die letale Dosis[5]). Bei Ratten verursachten 5 mg nur Müdigkeit, 50 mg dagegen nach Schwanken und Zuckungen den Tod durch Atemlähmung[6]). Das Piperidin gehört nach C. Jacobj[7]) zu den Krampfgiften. Es wirkt zunächst lokal reizend und in größeren Dosen zentral reizend und dann lähmend. Nach subcutaner Injektion von (genügenden Dosen) Piperidin (am Frosch) tritt vollständige motorische Paralyse ein — ebenso wie nach Einführung von Coniin und Nicotin, welchen beiden Alkaloiden das Piperidin, abgesehen von der Intensität der einzelnen Wirkungserscheinungen, sehr ähnelt[8]). Das isolierte Froschherz wird in seiner Tätigkeit durch Piperidin etwas verlangsamt und die Dauer der Systole verlängert. Das Säugetierherz in situ zeigt zuerst ebenfalls eine verlangsamte Tätigkeit, bald darauf ist es jedoch nicht mehr beeinflußt.

Wirkung auf den Blutdruck. Der Blutdruck wird durch Piperidin nach einigen Autoren nicht wesentlich beeinflußt, während er nach anderen stark ansteigt. Nach Injektionen von 4—10 cg Piperidin wurde nach Friedel Pick[9]) enorme Blutdrucksteigerung beobachtet, während die Ausflußmenge aus der Vena femoralis und Vena jugularis kaum geändert oder nur mäßig beschleunigt war — eine Beobachtung, die für eine Gefäßverengerung spricht, wie sie bei der Wirkung des Nicotins auftritt. Nach R. Kobert wirkt Piperidin blutdrucksteigernd, gefäßverengernd und ausflußvermindernd[10]).

Über das Piperidin als Anaestheticum und die Beziehung desselben zu seinen Homologen — über die physiologische Wirkung von Piperidin, Coniin, Methyl-, Benzyl- und Acetylpiperidin — berichtet W. Fließ[11]).

Nach Verfütterung von Piperidin konnte im Gegensatz zum Pyridin, das als Pyridylmethyl-Ammoniumhydroxyd im Harn zur Ausscheidung kommt (vgl. S. 1429), kein Methylierungsprodukt nachgewiesen werden[12]).

[1]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **11**, 434—437 [1897].

[2]) F. W. Tunnicliffe u. Otto Rosenheim, The Lancet **76**, 198—203 [1898].

[3]) C. Paderi, Annali di Chim. e di Farmacol. **1900**, 49; Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 120 [1900].

[4]) R. Buchheim, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **5**, 455 [1876].

[5]) Richard Wolffenstein u. Eduard Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2408 [1901].

[6]) Rud. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **2**, 1076.

[7]) C. Jacobj, Chem. Centralbl. **1903** (I), 1092; Nachr. d. Kgl. Gesellschaft d. Wissensch., Göttingen **1902**, 313.

[8]) B. Moore u. R. Row, Journ. of Physiol. **22**, 273 [1898].

[9]) Friedel Pick, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 434 [1899]. — Vgl. auch die dort angeführte Literatur.

[10]) Rud. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **1**, 234 [1902].

[11]) W. Fließ, vgl. Malys Jahresber. d. Tierchemie **14**, 50 [1884].

[12]) Vgl. G. Salomon u. C. Neuberg, Beiträge zur wissenschaftlichen Medizin und Chemie. Festschrift für Ernst Salkowski. Berlin 1904. S. 37.

Nach Herm. Hildebrandt [1]), der eingehende vergleichende pharmakologische Untersuchungen in der Reihe von synthetisch hergestellten Pyridinverbindungen unternahm, gehen aber diejenigen Kondensationsprodukte, die aus Piperidin und Phenolen mittels Formaldehyds erhalten werden, im Organismus in Methylverbindungen über, falls noch eine o- oder p-Stellung im Benzolring frei ist.

Piperidin wirkt lösend auf Bacillen (beim Erhitzen). Es vermag Rotz-, Pest- und Pyocyaneusbacillen zum größten Teile aufzulösen; in geringem Grade, und zwar in abnehmendem Maße, löst es auch Colibazillen, Milzbrandbacillen und Staphylokokken. Intraperitoneal eingeführte, mit Piperidin behandelte Rotzbacillen rufen am Meerschweinchen keine Störung hervor; sie immunisieren nicht gegen Rotz. Piperidinrotzbacillen wirken bei rotzkranken Tieren bereits nach höchstens 1 Tag tödlich. Das Virus hypersensibilisiert also gegenüber den im Piperidin aufgelösten Keimen. Die im Piperidin aufgelösten Bacillen scheinen dagegen nicht gegen die mit Alkoholäther abgetöteten Mikroben zu hypersensibilisieren [2]).

Piperidinhydrochlorid erwies sich gegenüber dem Ruhestrom und der Erregbarkeit von Froschmuskeln fast indifferent [3]).

R. und E. Wolffenstein [4]) und Langgaard prüften an Kaninchen und Fröschen 1. am Kohlenstoff alkylierte Piperidinverbindungen, 2. am Stickstoff alkylierte Piperidinverbindungen, 3. am Stickstoff acylierte Piperidinverbindungen, und zwar wurden, um Vergleiche zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung anzustellen, Verbindungen benutzt, die am Kohlenstoff wie am Stickstoff dieselben Alkylgruppen trugen und bei den Acylderivaten solche, die den Alkylgruppen analog waren.

Die Verbindungen wurden mit Ausnahme des Benzoylpiperidins in salzsaurer, wasseriger, 5—10 proz. Lösung dargereicht. Das Benzoylderivat wurde mit arabischem Gummi emulgiert. Die subcutane Injektion geschah bei den Fröschen meistens in den dorsalen Lymphsack, bei den Kaninchen unter die Rückenhaut. Die am Kohlenstoff wie am Stickstoff alkylierten Verbindungen erwiesen sich qualitativ gleich, während sie in quantitativer Beziehung Wirkungsunterschiede zeigten.

Allgemein bestehen die wahrgenommenen Symptome bei Fröschen in einer Lähmung des Zentralnervensystems und der peripherischen Endigungen der motorischen Nerven. — Bei Warmblütern macht sich zuerst zentrale Lähmung geltend. Werden die Tiere sich selbst überlassen, so gehen sie infolge der zentralen Lähmung durch Erstickung zugrunde, ohne daß sich eine lähmende Wirkung auf die peripherischen Nerven nachweisen läßt. Wird künstliche Atmung angewendet, so bleiben die Tiere längere Zeit leben; es kommt dann, wie bei den Fröschen, zu einer Lähmung der motorischen Nervenendigungen.

Äußerlich zeigt sich bei Kaninchen Benommenheit, beschleunigte Atmung und Bewegungsunfähigkeit; sie reagieren nicht auf Reize, später treten Krämpfe auf. Der Tod erfolgt gewöhnlich durch Erstickung.

Nach Darreichung der Acylderivate treten vornehmlich Krämpfe auf, die sich z. B. beim Formylderivat bis zum vollständigen Tetanus steigern.

Die einzelnen Versuchsergebnisse in betreff der letalen Dosis der untersuchten Verbindungen sind in folgender Tabelle [5]) übersichtlich wiedergegeben; die letale Grammenge wirksamer Substanz pro 1 kg Körpergewicht für Kaninchen ist unter den Namen der betreffenden Verbindungen geschrieben.

Das zuletzt angeführte N-Valerylpiperidin erwies sich bei einer Dosis von 0,4 g noch ohne jede Wirkung; 1,1 g erzeugten nur etwas Unruhe. Die geringe physiologische Wirkung dieser N-Piperidinverbindung beruht wahrscheinlich auf mangelnder Resorbierung derselben; das salzsaure Salz ist in wässeriger Lösung dissoziiert.

[1]) Herm. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 249 [1904]. Vgl. auch Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 278 [1900].

[2]) M. Nicolle u. A. Frouin, Annales de l'Inst. Pasteur **21**, 443—447 [1907].

[3]) Rudolf Höber u. Heinrich Waldenberg, Archiv f. d. ges. Physiol. **126**, 331 [1909].

[4]) Richard Wolffenstein u. Eduard Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2408 [1901].

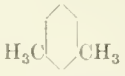
[5]) Richard Wolffenstein u. Eduard Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2410 [1901].

Letale Dosis von Piperidinverbindungen.

Piperidin
0,5 g

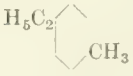
C-Substitutionsprodukte:

α-Pipecolin
0,3 g



α-α$_1$-Dimethylpiperidin
0,4 g

β-Äthylpiperidin[2])
0,3 g



Copellidin
0,1 g

Coniin
0,09 g

β-Propylpiperidin[1])
0,15 g

N-Substitutionsprodukte:

N-Methylpiperidin
0,4 g

N-Äthylpiperidin
0,1 g

N-Propylpiperidin
0,01 g

N-Amylpiperidin
0,01 g

N-Formylpiperidin
0,3 g

N-Acetylpiperidin
0,3 g

N-Propionylpiperidin

N-Valerylpiperidin

Das α-Propylpiperidin, Coniin, weist deutlich Curarewirkung auf, die beim Piperidin nur in geringem Maße zu beobachten ist; es zeigt sich aber doch eine gewisse Übereinstimmung in der physiologischen Wirkung des Piperidins und des genannten Alkaloides (Hofmann)[1]). — Für die Wirkung der alkylierten Piperidinderivate ist die Stellung des Alkyls von Wichtigkeit, wie z. B. die letalen Dosen des oben angeführten α-Propylpiperidins und des β-Propylpiperidins beweisen. In gewissem Grade soll die Wirkung des Piperidins und der α-Alkylverbindungen, des α-Methylpiperidins (Pipekolins), α-Äthylpiperidins und des α-Propylpiperidins (Coniins) in der angegebenen Reihenfolge steigen, während sie bei höher alkylierten Piperidinverbindungen sinkt[2])[3]). Piperidin wirkt auf Weizensämlinge stark toxisch — giftiger als Pyridin und Pikolin (vgl. unter Pyridin S. 1423). Piperidinacetat wirkte viel stärker schädigend als das freie Piperidin[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Imidbase. Farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem und zugleich an Pfeffer erinnerndem Geruch. Schmeckt kaustisch[5]). Bläut Lackmuspapier stark. Neutralisiert die starksten Sauren. Siedep. bei 19,08 mm Druck 17,2°, bei 20,40 mm 17,7°, bei 69,50 mm 36,7°, bei 170,28 mm 52,6°[6]), bei 729 mm 104—104,4°, bei 755,7 mm 104,5—105°[7]), bei 760 mm 106,0°[6]) bzw. 105,76°[8]), bei 760,3 mm 105,6° (korr.). Erstarrungstemperatur —17°[9]). Spez. Gewicht (bezogen auf Wasser

[1]) v. Kronecker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 712 [1881].
[2]) Gürber, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1890**, 401.
[3]) Vgl. Julius Schmidt, „Die Coniumalkaloide" in diesem Handlexikon Bd. V, 8.
[4]) Oswald Schreiner u. Edmund C. Shorey, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1295 [1908].
[5]) Auguste Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 78 [1853]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 342 [1852].
[6]) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. 1885. S. 91.
[7]) Robert Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 566 [1886].
[8]) Louguinine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 367 [1899].
[9]) M. Altschul u. B. v. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 24 [1895].

von 4°) 0,8814 (für Piperidin aus Pyridin erhalten), bei 0° 0,8810 (aus Piperin)[1]), bei 19,6° 0,8619[2]), bei 20,6°/4° 0,8603, bei 105°/4° 0,7801[3]). Nach Perkin[4]): Bei 4° 0,8758, bei 10° 0,8704, bei 15° 0,8664, bei 20° 0,8626, bei 25° 0,8591. Spez. Wärme[5]) [6]), Neutralisationswärme[6]), Lösungswärme[6]) [7]), Verbrennungswärme für Dampf bei 18° 833,790 Cal.[8]); Bildungswärme bei konstantem Volumen 24,090 Cal.[8]). Verbrennungswärme im flüssigen Zustande bei konstantem Druck 826,5 Cal., bei konstantem Volumen 825,21 Cal.; im gasförmigen Zustande 834,4 Cal.[9]). Molekularrefraktionsbestimmung und Dispersion[10]). Magnetische Rotationsbestimmung[4]). Elektrisches Leitvermögen[11]). Kritischer Druck, Zähigkeitskoeffizient[2]). Molekulare Siedepunktserhöhung 28,42 [12]). Kryoskopisches Verhalten[13]). Kryoskopische Bestimmung mittels Cyclohexans[14]). Latente Verdampfungswärme[5]). Affinitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen[15]). Dielektrizitätskonstante[16]) [17]). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung bei Anwesenheit von Stickstoff[18]). Ionisations- und Hydrationskonstanten von Piperidin, Ammoniak und Triäthylamin[19]).

Piperidin ist in jedem Verhältnis in Wasser (bei Temperaturen von 0—250°)[20]) löslich, ebenso in Alkohol, Äther und Benzol. Piperidin ist viel weniger hygroskopisch als Pyridin[21]). Bildet mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure u. a. gut krystallisierte Verbindungen (vgl. unter Salze S. 1415)[22]). Liefert ein Nitrosoderivat. Gegen Oxydation in saurer Lösung ziemlich beständig; Chromsäure wirkt erst bei starker Konzentration in schwefelsaurer Lösung ein. Durch Oxydation entsteht Pyridin. Bei Einwirkung von Silberoxyd auf die wässerige Piperidinlösung entsteht beim Erwärmen — unter Bildung eines Silberspiegels — reichlich neben anderen Körpern Pyridin. Ebenso beim Erhitzen mit Silberacetat und Essigsäure. Auch ammoniakalische Silberlösung wird von Piperidin unter Silberspiegelbildung reduziert[23]). Die Oxydation zu Pyridin gelingt verhältnismäßig leicht durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure[24]) auf 300°; auch beim Erhitzen mit Nitrobenzol. Übermangansaures Kali zerstört Piperidin, ohne Pyridin zu bilden[24]). Viele Benzoylpiperidenverbindungen liefern bei Oxydation und darauffolgender Spaltung δ-Aminovaleriansäure, Piperylurethan gibt dabei γ-Aminobuttersäure, die Piperidinsäure[25]). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,96) auf 300° entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Normalpentan (vgl. Einleitung S. 1433). Aufspaltung findet auch statt beim Behandeln der N-Benzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid oder Bromid (vgl. Benzoylpiperidin S. 1458) oder bei Einwirkung von Bromcyan auf N-Phenylpiperidin (vgl.

[1]) A. Ladenburg u. C. F. Roth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 513 [1884].
[2]) Ph. A. Guye u. Ed. Mallet, Arch. de la Soc. physiq. nat. de Genève IV, **13**, 274. Vgl. Chem. Centralbl. **1902** (I), 1315.
[3]) Robert Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 566 [1886].
[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 699 [1889].
[5]) Louguinine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 367 [1899].
[6]) Albert Colson, Annales de Chim. et de Phys. VI, **19**, 408 [1890].
[7]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. VI, **21**, 375 [1890].
[8]) Julius Thomson, Thermochemische Untersuchungen **4**, 145.
[9]) M. Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1794 [1898].
[10]) J. F. Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3069 [1892].
[11]) Bredig, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 306 [1894].
[12]) A. Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **15**, 16 [1897] (P. Ferchland).
[13]) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 543 [1900]. — G. Ampola u. C. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27** (I), 42, 62 [1879]. — G. Bruni, Gazzetta chimica ital. **28** (I), 259 [1898].
[14]) Luigi Mascarelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 924 [1907].
[15]) A. Hantzsch u. F. Sebaldt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 297 [1900].
[16]) R. Ladenburg, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 816 [1900—1901].
[17]) Hermann Schlundt, Chem. Centralbl. **1902** (I), 3; Journ. of physical. Chemistry **5**, 503 [1901].
[18]) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 781 [1889].
[19]) Tom Sidney Moore, Journ. Chem. Soc. **91**, 1379 [1907].
[20]) Otto Flaschner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **62**, 493 [1908].
[21]) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 179 [1885].
[22]) Auguste Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 78 [1853]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 342 [1852].
[23]) Gilbert T. Morgan u. Francis M. G. Micklethwait; Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1373 [1902]; Chem. Centralbl. **1903** (I), 72.
[24]) W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2341 [1879].
[25]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2235 [1888].

dasselbe S. 1456). — Beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr entsteht hauptsächlich Pyrrol; Pyridin trat dabei nicht auf[1]). Wird von konz. Salzsäure, selbst bei tagelangem Erhitzen auf 300°, nicht angegriffen[2]). Durch Zusatz von Brom zu einer konzentrierten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Piperidin entsteht eine tiefrote, sich am Boden des Gefäßes absetzende Flüssigkeit, die in der Kälte zu derben Krystallen erstarrt. Dieses Additionsprodukt zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft verdampft das Brom langsam und es bleibt salzsaures Piperidin zurück, beim Kochen erfolgt die Zerlegung augenblicklich[2]). Wird die konzentrierte Lösung von salzsaurem Piperidin mit einem großen Überschuß von Brom, unter portionsweisem Zusatz, im Rohr auf 200—220° vorsichtig erhitzt, so wird Bromoform gebildet, und nach Versetzen mit Wasser werden in reichlicher Menge Krystalle von der Zusammensetzung $C_5H_2Br_2(OH)N$ abgeschieden, die sich aus heißem Wasser in glänzenden Schuppen ausscheiden; sie sublimieren bei hoher Temperatur unter gleichzeitiger Zurücklassung von Kohle; kaum löslich in Äther, schwer in Alkohol[3]). Durch Einwirkung von Brom auf Piperidin in alkalischer Lösung bilden sich brom- und sauerstoffhaltige Zwischenprodukte und ein schön krystallisierender Körper von der Formel $C_5H_7Br_2NO$[3]). Trocknes, salzsaures Piperidin liefert mit 10 Atomen Brom bei 4stündigem Erhitzen im Rohr auf ca. 180° u. a. Dibrompyridin $C_5H_3Br_2N$, das bei der Wasserdampfdestillation bereits im Kühlrohr krystallinisch erstarrt (aus Alkohol umkrystallisierbar)[4]). Mit Chlorkalklösung entsteht Piperylenchlorstickstoff = 1-Chlorpiperidin $C_5H_{10}NCl$[5]). Wasserfreies Piperidin liefert mit Schwefelstickstoff N_4S_4 ein Thioamin $C_{10}H_{20}N_2S$; mit Schwefeldichlorid ein Monothiodipiperidin $C_5H_{10}N—S—N \cdot C_5H_{10}$; mit Einfachchlorschwefel ein Dithiodipiperidin $(C_5H_{10}N)_2S_2$; mit Thionylchlorid in Petroläther lösung n-Thionylpiperidin $(C_5H_{10}N)_2SO$; mit Sulfurylchlorid, in Äther, Sulfurylpiperidin $(C_5H_{10}N)_2SO_2$. (Vgl. hierzu unter Derivate S. 1460ff.) Piperidin wird von Natrium nicht angegriffen[6]) (vgl. Einleitung S. 1435). Bildet mit Chinonen Farbstoffe. Wird durch Jod (beim Erhitzen) teilweise verharzt; Dehydration findet dabei nicht statt (während z. B. Tetrahydrochinolin durch Behandeln mit Jod in Chinolin und das Tetrahydroisochinolin teilweise in Isochinolin übergeführt werden)[7]).

Farb- und Fällungsreaktionen des Piperidins. Unterschiede zwischen Piperidin und Pyridin: Piperidin liefert mit Chinonen, Phenolen, Phenolsäuren und verschiedenen Salzen charakteristische Färbungen oder Fällungen. Benzo-, Tolu-, Naphthochinone, auch Phenanthrenchinone, reagieren mit Piperidin unter Farbstoffbildung; die ersteren bereits leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Die Farbstoffe zeigen in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Färbungen. Piperidin gibt mit einer alkoholischen Lösung von Benzochinon (oder Hydrochinon) augenblicklich das Dipiperylbenzochinon[8]) $C_6H_2O_2(NC_5H_{10})_2$, das sich in rötlichvioletten Krystallen mit stark blauem Metallglanz abscheidet; die neutrale alkoholische Lösung ist blutrot, die saure Lösung dagegen carminrot gefärbt. Mit α-Nitroanthrachinon entstehen orangerote Krystalle des α-Piperidinoanthrachinons[9]), das sich in Chloroform mit blauroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und in verdünnter Salzsäure farblos löst. Piperidin und 1, 8-Dinitroanthrachinon liefern das 1-Piperidino-8-nitroanthrachinon[9]), das in Chloroformlösung violett, in konz. Schwefelsäure gelb, beim Erhitzen mit Borsäure kirschrot gefärbt und in Salzsäurelösung farblos ist. Das 1-Piperidino-8-nitroanthrachinon gibt mit Dimethylamin das 1-Piperidino-8-dimethylaminoanthrachinon[9]): braunrot gefärbte Krystalle. Das 1, 5-Dipiperidinoanthrachinon[9]), aus 1, 5-Dinitroanthrachinon und 2 Mol. Piperidin, ist in Chloroformlösung kirschrot, in Eisessiglösung violettblau gefärbt, löst sich in konz. Schwefelsäure und in verdünnter Salzsäure farblos. In betreff zahlreicher anderer Anthrachinonpiperidino-Farbstoffe sei auf die von Friedrich Bayer & Co.[9]) aufgestellte Übersichtstabelle verwiesen. — Gibt charakteristische Isatinfarbstoffe[10]).

[1]) Leo Hoffmann u. W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 739 [1883].
[2]) A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 985 [1879].
[3]) A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 560 [1883].
[4]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 427 [1882].
[5]) Eug. Lellmann u. W. Geller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1921 [1888].
[6]) Felix B. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2278 [1898].
[7]) Ernst Schmidt, Archiv d. Pharmazie **237**, 561 [1899].
[8]) B. Lachowicz, Monatshefte f. Chemie **9**, 506 [1888].
[9]) Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, D. R. P. 136 777, Kl. 12q.
[10]) Über Isatinpiperidblau-Farbstoffe (Isatinmonopiperidide, Diriperide und Diisatylpiperide) vgl. C. Liebermann u. R. Krauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2495 [1907].

In Nitrobenzol löst sich Piperidin mit violettroter Farbe[1]).

Verhalten des Piperidins gegen Tannin: Wässerige konz. Tanninlösung erzeugt mit Piperidin Fällung[2]). Alkoholische Piperidinlösung gibt mit trocknem Tannin keinen Niederschlag, sondern nur eine smaragdgrüne Färbung, dagegen entsteht mit alkoholischer Tanninlösung Fällung — Unterschied gegen Pyridin, das mit alkoholischer Tanninlösung keinen Niederschlag bildet (vgl. untenstehende Tabelle). In ätherischer Piperidinlösung löst sich trocknes Tannin nur langsam und ohne Niederschlagsbildung; ätherische Tanninlösung bewirkt dagegen Fällung.

Verhalten von Piperidin und Pyridin gegen Phenole und Phenolsäuren[3]). Die beiden Basen unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten gegen wässerige Lösungen einiger Phenolverbindungen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Reagens	Piperidin	Pyridin
Behandeln mit etwas destilliertem Wasser, einigen Tropfen konz. frisch bereiteter Gallussäurelösung	Rosafärbung, später Dunkelgelbfärbung	Kein Niederschlag Keine Färbung
mit Pyrogallol	Gelb-, Braun- und Schwarzfärbung	höchstens Hellgelbfärbung
mit Brenzcatechin	Violett-, dann Rotfärbung, die schnell in Gelb umschlägt	nichts
Alkoholische Tanninlösung	mit alkoholischer Lösung: augenblicklich Niederschlagsbildung	kein Niederschlag

Resorcin, Phloroglucin und Orcin erzeugen in wässerigen Lösungen mit Piperidin und Pyridin keine Veränderungen.

Piperidin liefert ferner mit zahlreichen Salzen charakteristische Fällungen, die es ebenfalls deutlich vom Pyridin unterscheiden (Oechsner de Coninck), wie aus umstehender Tabelle[4]) ersichtlich ist.

Über andere charakteristische Salzbildungen vgl. unten unter Salze.

Salze: Salze mit Mineralsäuren. **Piperidinchlorhydrat**[5]) $C_5H_{11}N \cdot HCl$. Aus Salzsäure und Piperidin; scheidet sich beim Einengen krystallinisch ab. Lange, farblose Nadeln oder aus Alkohol lange Prismen. Schmelzp. 237 [6]). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol (1 : 10,36)[7]). Verändert sich nicht an der Luft. Verflüchtigt sich leicht. Das Chlorhydrat absorbiert in einer Atmosphäre von trocknem Salzsäuregas noch ein Molekül Salzsäure. Der Dissoziationsgrad dieses Dichlorhydrates ist von der Temperatur sehr abhängig[8]). Piperidinchlorhydrat bildet mit trocknem Ammoniakgas in gewisser Menge Chlorammonium, welches sich wieder in bestimmtem Grade mit Piperidin umsetzt[9]). Beim Erhitzen mit Brom liefert es Dibrompyridin $C_5H_3NBr_2$[10]).

Piperidinbromhydrat[11]) $C_5H_{11}N \cdot HBr$. Schmelzp. 235°. Bildet oblonge Tafeln des rhombischen Systems[12]). In Äther unlöslich. — **Jodhydrat**[13]) $C_5H_{11}N \cdot HJ$. Lange Nadeln;

[1]) B. Lachowicz, Monatshefte f. Chemie **9**, 699 [1888].
[2]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 506 [1897].
[3]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 562 [1897].
[4]) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. [2] **43**, 177 [1885].
[5]) Auguste Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 80 [1853].
[6]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 55 [1888].
[7]) Gottfried Fenner u. Julius Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3223 [1899].
[8]) Albert Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124** (I), 504 [1897].
[9]) Albert Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132** (I), 1563 [1901].
[10]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 427 [1882].
[11]) C. A. Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2841 [1898].
[12]) Edgar Wedekind (A. Fock), Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1409 [1899].
[13]) Auguste Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 81 [1853].

Reagens	Piperidin (synthetisch)	Pyridin
Nickelnitrat	Augenblicklich hellgrüner, gelatinöser Niederschlag	In der Kälte kein Niederschlag, in der Wärme Fällung
Kobaltnitrat	Augenblicklich violetter, gelatinöser Niederschlag	In der Kälte kein Niederschlag, in der Hitze Fällung
Silbernitrat	Augenblicklich Silberoxydniederschlag	Keine Fällung
Ferrosulfat	Grünlicher, flockiger Niederschlag	—
Magnesiumchlorid	Augenblicklich weißer, gelatinöser Niederschlag	Nichts, auch am nächsten Tag
Chlorbarium	—	Zunächst nichts, am nächsten Tag sehr schwacher, weißer Niederschlag
Aluminiumchlorid	Augenblicklich gelatinöser Niederschlag	—
Manganchlorid	Augenblicklich dicker, weißer Niederschlag	—
Goldchlorid	Augenblicklich hellgelber Niederschlag	—
Eisenchlorid	Augenblicklich rostbrauner Niederschlag	Augenblicklich rostbrauner Niederschlag
Ferrocyankalium	Zunächst nichts; nach 4 bis 5 Tagen leichter krystallinischer Niederschlag	Zunächst nichts; nach 48 Stunden krystallinischer Niederschlag
Ferricyankalium	—	Nach 48 Stunden nichts
Borax	Gelborange Färbung, die nach und nach an Intensität zunimmt.	Zunächst nichts; am nächsten Tag ziemlich reichliche Krystallbildung
Bleiacetat	Augenblicklich weißer, pulveriger Niederschlag	Zunächst nichts; dann schwacher, krystallinischer Niederschlag
Basisches Bleiacetat	Augenblicklich weißer, dicker Niederschlag; gesteht zu einer festen Masse	Zunächst leichte Trübung, dann schwacher, amorpher Niederschlag

ähnelt dem Chlorhydrat. — **Nitrat**[1]) $C_5H_{11}N \cdot HNO_3$. Entsteht beim Sättigen der Base mit verdünnter Salpetersäure und scheidet sich beim Verdunsten unter vermindertem Druck krystallinisch ab. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung aromatisch riechender Dämpfe. — **Sulfat**[1]). Durch Sättigen von Piperidin mit Schwefelsäure. Krystallinisches, zerfließliches Salz, das in Wasser sehr leicht löslich ist. — **Monopiperidinphosphat**[2]) $C_5H_{11}N \cdot H_3PO_4$. Entsteht beim Vermischen von Phosphorsäure und viel Piperidin als untere ölige Schicht, die nach 2 Tagen in farblosen dünnen Nadeln auskrystallisiert ist. Sehr leicht löslich in Wasser. Piperidin bildet mit Phosphorsäure nur primäres Salz.

Andere Salze, Doppelsalze, Additionsverbindungen, metallfreie Verbindungen: Piperidinacetat[3]) $C_5H_{11}N \cdot C_2H_4O_2$. Farblose Krystalle, sehr zerfließlich. Schmelzp. 106°. — **Oxalat**[4])

[1]) Auguste Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 83 [1853].
[2]) P. N. Raikow u. P. Schtarbanow, Chem.-Ztg. **25**, 280 [1901].
[3]) J. Zoppellari, Gazzetta chimica ital. **26** (I), 257 [1896].
[4]) Auguste Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 86 [1853].

$(C_5H_{11}N)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Durch Sättigen von Piperidin mit Oxalsäurelösung. Scheidet sich beim Einengen in feinen Nadeln ab.

Piperidinüberchromsäure[1]) $C_5H_{10}NH \cdot CrO_5H$. Entsteht auf Zusatz von ca. 2 g Piperidin zu einer verdünnten ätherischen Überchromsäurelösung. Das zunächst entstandene Öl erstarrt bald krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. In der Kälte anscheinend ziemlich beständig, zerfällt aber beim Erhitzen mit hellem Knall. Im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchgehenden violett. — **Piperidiniumchromat**[2]) bildet sich aus den Komponenten in wässeriger Lösung in Form gelber, leicht löslicher Krystalle.

Tetramethylen-1, 3-Dioxalsaures Piperidinsalz[3]) $C_8H_8O_6$, $2\,C_5H_{11}N$. Entsteht aus einer alkoholischen Lösung der Tetramethylen-1, 3-dioxalsäure auf Zusatz von alkoholischer Piperidinlösung und Fällen mit Äther. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Schmelzp. 145—147°.

Piperidinoxalessigester[4]) $C_5H_{11}N \cdot C_8H_{12}O_5$. Entsteht beim Vermischen von Piperidin und Oxalessigester in ätherischer Lösung unter Kühlung und hinterbleibt beim Abdunsten des Äthers als Sirup, der im Vakuum plötzlich unter Umherspritzen krystallinisch erstarrt. Farblose Krystallmasse, die bei 74° schmilzt. Sehr leicht veränderlich. Verflüssigt sich beim Stehen im Exsiccator allmählich zu einem zähen gelblichen Sirup, aus dem sich nach Wochen große, schöne Krystalle abscheiden.

Piperidinoxalcitronsäurelactonester[3]) $C_5H_{11}N \cdot C_{14}H_{18}O_9$. Die Citronensäureverbindung schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 93°. Gibt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid Rotfärbung, mit Bariumchlorid Fällung.

Phenyl-α, β-dibrompropionsaures Piperidin[5]) $C_5H_{11}N \cdot C_9H_8Br_2O_2$. In Alkohol leicht, in Äther, Benzol schwer lösliche Krystalle. Schmelzp. 120°. — Saures phenyl-α, β-dibrompropionsaures Piperidin[5]) $C_5H_{11}N \cdot (C_9H_8Br_2O_2)_2$. Scheidet sich beim Vermischen von 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base in abs. Alkohol in großen Krystallen ab. Schmelzp. 125°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

Piperidinharnsäure[6]) $C_5NH_{11} \cdot C_5H_4N_4O_3$. Entsteht aus alkoholischer Lösung molekularer Mengen der Komponenten auf Zusatz von Äther als rein weißes krystallinisches Pulver. Es ist leicht löslich in Wasser; in der Kälte 1 : 39[7]). Durch Säuren wird es wieder in seine Bestandteile zerlegt. Reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral.

Physiologische Eigenschaften: Piperidinurat wirkt lähmend auf das zentrale und periphere Nervensystem — zuerst am Bulbus, dann auf Rückenmark, Nervenendigungen, motorische Nerven und schließlich auf die sensiblen Nerven, Muskeln und Herz. Stoffwechselbeeinflussung ließ sich selbst bei großen Dosen nicht feststellen[7]).

Alloxanpiperidindisulfit[8]) $C_5H_{11}N$, SO_3H_2, $C_4H_2N_2O_4$. Entsteht aus Piperidin, wässeriger schwefliger Säure und Alloxan. Farblose, sirupöse Lösung, die nach einigen Tagen große Tafeln abscheidet.

Piperidinschwefelkohlenstoffverbindung. Monokline Tafeln, die bei 172° schmelzen[9]).

Vulpinsaures Piperidin[10]) $C_5H_{11}N \cdot C_{19}H_{14}O_5$. Entsteht beim Erwärmen von Piperidin mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung der Vulpinsäure. Es scheidet sich beim Erkalten in hochgelb gefärbten Nadeln aus; die Abscheidung wird durch Zusatz von Äther vervollständigt. Lange, dünne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 139—142°. Auf Salzsäurezusatz fällt aus der wässerigen Lösung Vulpinsäure aus. — Piperidinsalz der i-Usninsäure[11]) $C_5H_{11}N \cdot C_{18}H_{16}O_7$. Scheidet sich aus benzolalkoholischer Lösung als gelbweißes Salz ab. Platte Nadeln oder Blätter, die wie die i-Usninsäure bei 191° schmelzen. Leicht löslich in

[1]) O. F. Wiede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3143 [1898].
[2]) S. H. C. Briggs, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **56**, 246 [1908].
[3]) O. Kaltwasser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2275 [1896].
[4]) Wilhelm Wislicenus u. Walter Beckh, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **295**, 357 [1897].
[5]) Robert Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 886 [1894].
[6]) F. W. Tunnicliffe u. O. Rosenheim, Centralbl. f. Physiol. **11**, 434 [1897].
[7]) C. Paderi, Annali di Farmacol. e di Chim. biol. **1900**, 49; Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 120 [1900].
[8]) G. Pellizzari, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 150 [1888].
[9]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 55 [1888].
[10]) J. Volhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 13 [1894].
[11]) Oskar Widman, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 260 [1900].

siedendem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser. Verliert beim Erhitzen auf 140° allmählich alles Piperidin.

Piperinsaures Piperidin $C_5H_{11}N \cdot C_{12}H_{10}O_4$. Krystallisiert aus verdünnter Lösung der Piperinsäure in wasserigem Piperidin in farblosen, seidenglänzenden Blättchen aus, welche sich an der Luft unter Verlust von Piperidin gelblich färben. Schmelzp. 120°. Bei höherer Temperatur entwickelt das Salz Piperidin (ohne Bildung eines Amides).

Furfuracrylsaures Piperidin[1]) $C_5H_{11}N \cdot C_7H_6O_3$. Scheidet sich aus konz. Benzollösung der Säure auf Zusatz von Piperidin in Krystallen ab. Weiße, seidenglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp. 120—126°.

Allofurfuracrylsaures Piperidin[1]) $C_5H_{11}N \cdot C_7H_6O_3$. Entsteht in analoger Weise. Nadeln, schwer löslich in Benzol, spielend löslich in Wasser. Schmelzp. 130—132°. Beide Salze verlieren beim Erwärmen leicht Piperidin.

Piperidinpikrat[2]) $C_5H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Aus 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. Trinitrophenol in Alkohol und Äther. Krystallisiert in glänzenden gelben Nadeln, die aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert bei 145° schmelzen, nachdem bereits von 112° an teilweise Zersetzung eingetreten ist. Leicht löslich in heißem Wasser, in Aceton, Essigester; fast unlöslich in Benzol.

Piperidinpikrolonat[3]) bildet in wässeriger Lösung lange, feine Nadeln, die sich bei 248° zersetzen.

Piperidin-o-nitrophenol[4]) $C_5H_{11}N$, $C_6H_4(NO_2)OH$. Bildet sich aus 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. o-Nitrophenol in mit etwas Petroläther verdünnter Benzollösung. Orangefarbene Prismen, die bei 83—84° schmelzen. — Piperidin-p-nitrophenol[4]) $C_5H_{11}N$, $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$. Aus den Komponenten (in Äther). Große, gelbe Krystalle, die bei 110° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform.

Piperidin verbindet sich nicht mit m-Nitrophenol[5]).

Piperidinbrenzcatechin[4]) $C_5H_{11}N(C_6H_6O_2)_2$. Entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösung von 1 Mol. Piperidin und 2 Mol. Brenzcatechin. Weiße Krystalle, die bei 80—81° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther.

Piperidinhydrochinon[4]) $C_5H_{11}N \cdot C_6H_6O_2$. Wurde aus ätherischer Lösung in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 102—104° erhalten. Zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Dipiperylbenzochinon.

Piperidin verbindet sich nicht mit Resorcin[5]).

Piperidinpyrogallol[4]) $C_5H_{11}N \cdot C_6H_6O_3$. Weiße Nadeln, die nach vorheriger Veränderung bei 171° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester. Die wässerige oder alkoholische Lösung verändert sich rasch.

Piperidingallussäure[2]) schmilzt bei 206—207° und zersetzt sich bei 210°.

Piperidinvanillin[4]) $C_5H_{11}N \cdot OH(C_6H_3(OCH_3)CHO)$. Krystallisiert aus Essigester in farblosen Krystallen, die bei 70° schmelzen und die in Wasser, Alkohol und Benzol löslich sind; fast unlöslich dagegen in Äther.

Piperidinguajacol[4]) $C_5H_{11}N[C_6H_3(OCH_3)OH)]_2$. Glänzende, farblose Prismen, die bei 79—80° bzw. 79—81° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester; ziemlich löslich in Wasser. Beim Verdampfen der Substanz auf dem Wasserbad mit konz. Salzsäure tritt Zersetzung ein; es bleibt Piperidinchlorhydrat zurück[4]). Besitzt therapeutische Eigenschaften[6]).

Piperidindinitronaphthol[2]) [1 : 2 : 4] $C_5H_{11}N \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot OH$. Krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 205°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

Piperidin verbindet sich nicht mit α-Naphthol und auch nicht mit β-Naphthol[5]). **Primäres Nitromesitylenpiperidinsalz**[7]). **Piperidindiphenylnitromethan.**[7]) Farblose Krystalle, in heißem Alkohol leicht löslich.

[1]) C. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 131 [1895].
[2]) Otto Rosenheim u. Philipp Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. **73**, 144 [1898].
[3]) Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3776 [1907].
[4]) Otto Rosenheim u. Philipp Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. **73**, 140 [1898].
[5]) Joseph Turner & Co., D. R. P. 98465 [1896]; Chem. Centralbl. **1898** (II), 836.
[6]) F. W. Tunnicliffe, Journ. Chem. Soc. **73**, 145 [1898].
[7]) M. Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 73 [1900]; Chem. Centralbl. **1900** (I), 1092.

Piperidincholestenon[1]) $C_{32}H_{51}N$ oder $C_{32}H_{53}N$. Entsteht beim 4stündigen Erhitzen von 2 g Cholestenon und 6 ccm Piperidin auf 210—220°. Das sich nach Erkalten in großen Krystallen ausscheidende Produkt schmilzt nach dem Umlösen aus wenig Benzol und etwas Methylalkohol bei 159°. Die Bildung des Cholestenonpiperidins beruht auf Abspaltung von Wasser aus dem Cholestenon und auf Anlagerung von Piperidin an das wasserärmere Produkt.

Salze, Additionsprodukte mit Metallverbindungen. Piperidin löst viele Metallsalze unter Bildung bestimmter hydratähnlicher Additionsprodukte[2]).

Cadmiumchloridpiperidin[2]) $CdCl_2 + 2\,C_5H_{11}N$. In heißem Piperidin schwer löslich. Krystallisiert in kleinen Nadeln; scheint an der Luft beständig zu sein. — Cadmiumbromidpiperidin[2]) $CdBr_2 + 3\,C_5H_{11}N$. Entsteht durch Auflösen von wasserfreiem Cadmiumbromid in heißem Piperidin und krystallisiert beim Abkühlen als Additionsprodukt in schönen Nadeln aus. Verwittert an der Luft schnell unter teilweiser Abgabe des Piperidins; es bleibt $CdBr_2(C_5H_{11}N)_2$ zurück. — Cadmiumjodidpiperidin[2]) $CdJ_2 \cdot 2\,C_5H_{11}N$. Wurde durch Einengen einer heißgesättigten Lösung von scharf getrocknetem Cadmiumjodid in Piperidin erhalten. Prismatische Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern.

Kupferchlorür und Piperidin. Kupferchlorür wird von siedendem Piperidin bei Abschluß der Luft farblos gelöst; bei Luftzutritt findet infolge von Oxydation Grünfärbung statt. — Kupfersulfat und Piperidin $CuSO_4 \cdot 3\,C_5H_{11}N$. Weißes Kupfersulfat und Piperidin geben beim Kochen eine blaue krystallinische Masse, die in überschüssigem Piperidin unlöslich ist. — **Magnesium**chlorid und Piperidin. Reines, entwässertes Magnesiumchlorid zeigte beim Kochen mit Piperidin keine Veränderung. — **Chlorzink**piperidin $ZnCl_2 + 2\,C_5H_{11}N$. Entsteht durch Auflösen von trocken präpariertem Chlorzink in Piperidin; beim Eindunsten der Lösung bleiben dünne Krystallnadeln zurück, die anscheinend luftbeständig sind[2]). — $C_5H_{11}N + ZnCl_2 + 3\,ZnO$[3]). Entsteht beim Vermischen von Piperidin mit einer Zinkchloridlösung als amorpher, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. — **Kobalt**chlorürpiperidin[2]). Ganz reines Kobaltchlorür löst sich in kaltem und warmem Piperidin in reichlicher Menge zu einer prächtig blauen Flüssigkeit, die nach längerem Stehen grünlich wird und beim Verdunsten eine amorphe grüne Masse zurückläßt. — Nickelchlorür verbindet sich nicht mit Piperidin.

Piperidinsilberverbindungen: Chlorsilberpiperidin[2]) $AgCl + 2\,C_5H_{11}N$. Aus heißgesättigter Lösung von scharf getrocknetem Chlorsilber in Piperidin, Krystalle. Verwittert sehr schnell und färbt sich rasch schwarz[4]). — Bromsilberpiperidin[2]) $AgBr + 2\,C_5H_{11}N$. Durch Erwärmen der Komponenten. Ist in kaltem Piperidin noch reichlich löslich, krystallisiert ebenfalls in Nadeln; unbeständig[4]). — Jodsilberpiperidin[2]) $AgJ + C_5H_{11}N$. Das Piperidin bindet sich so fest an Jodsilber, daß die Verbindung durch Wasser nicht mehr zerlegt wird. Feine durchsichtige Nadeln; leicht zersetzlich, schwärzen sich an Licht und Luft[4]). — Cyansilberpiperidin[4]) $AgCy \cdot 2\,C_5H_{11}N$. Ebenfalls zersetzliche, durchsichtige Nadeln, die beim Erhitzen einen Silberspiegel hinterlassen. — Silbernitratpiperidin $AgNO_3 + 5\,C_5H_{11}N$. Silbernitrat löst sich in Piperidin reichlich unter Wärmeentwicklung zu einer dickflüssigen Masse auf. Bei —10° erhält man büschelförmig angeordnete Krystallnadeln, die bei Zimmertemperatur wieder zerfließen. — Chlorsilberpiperidinchlorhydrat[5]) $AgCl(C_5H_{11}N \cdot HCl)_3$. Resultiert beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade als Krystallmasse. — Bromsilberpiperidinbromhydrat[5]) $AgBr \cdot (C_5H_{11}N \cdot HBr)_3$ und Jodsilberpiperidinjodhydrat[5]) $AgJ \cdot (C_5H_{11}N \cdot HJ)_3$ bilden sich (analog den entsprechenden Pyridinverbindungen) bei Behandlung von Chlorsilberpiperidinchlorhydrat mit heißen, gesättigten Bromkalium- und Jodkaliumlösungen oder durch Anwendung von Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure. Das Bromsilbersalz krystallisiert aus Chloroform in weißen Blättchen, das Jodsilbersalz in weißen Nadeln.

Piperidinquecksilberverbindungen: Nach Werner und Ferchland[6]) wird Quecksilberchlorid durch Piperidin schnell, bei der Siedetemperatur des Wassers fast momentan zu Quecksilber reduziert. Quecksilberjodid verhält sich ebenso.

[1]) A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 520 [1906].
[2]) Alfred Werner u. P. Ferchland, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **15**, 8 [1897].
[3]) Br. Lachowicz u. Fr. Bandrowski, Monatshefte f. Chemie **9**, 517 [1889].
[4]) Raoul Varet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 336 [1892].
[5]) Berthold Wuth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2420 [1902].
[6]) Alfred Werner u. P. Ferchland, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **15**, 8 [1897].

Quecksilberchloridpiperidin $HgCl_2 \cdot 2\,C_5H_{11}N$ [1]). Aus trocknem Quecksilberchlorid und Piperidin. Leicht zersetzliche feine, weiße Nadeln. — $2\,HgCl_2 \cdot 3\,C_5H_{11}N$ [2]). Entsteht durch Zutugen von feingepulvertem Quecksilberchlorid zu erwärmtem Piperidin. Glänzende Nadeln, die von Wasser zersetzt werden. — $HgBr_2 \cdot 2\,C_5H_{11}N$ [1]). Entsteht analog der entsprechenden Quecksilberchloridverbindung. Durchsichtige Nadeln, die sich leicht unter Quecksilberabscheidung zersetzen. — Quecksilbercyanpiperidin[1]) $HgCy \cdot 2\,C_5H_{11}N$. Entsteht durch Lösen der Quecksilberverbindung in Piperidin bei gelindem Erwärmen. Durchsichtige Krystalle. Schmelzp. 85°. In Wasser löslich. — $HgJ_2 \cdot 2\,C_5H_{11}N$ [1]). Durch Zusatz von Piperidin zu feingepulvertem Jodquecksilber und Erhitzen, bis das Quecksilberjodid verschwunden ist. Der zunächst entstehende Sirup erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. — Quecksilberchlorür, -bromür und -jodür werden beim Behandeln mit Piperidin in metallisches Quecksilber und Mercurisalze zersetzt, welche dann mit der Base in Verbindung treten[1]). — $2\,C_5H_{11}N \cdot HgSO_4 + 6$ aq.[2]). Aus wässeriger Piperidinsulfatlösung und gelbem Quecksilberoxyd. Glänzende Prismen. Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Verlieren beim Stehen über konz. Schwefelsäure 5 Mol. Wasser[3]).

Jodwismutpiperidin[4]) $3\,(C_5H_{11}N \cdot HJ) \cdot 2\,BiJ_3$. Fällt auf Zusatz von Jodwismutkalium zu jodwasserstoffsaurem Piperidin als voluminoser brauner Niederschlag, krystallisiert aus Weingeist in prächtig metallglanzenden Blättchen, die im zerriebenen Zustande zinnoberrote Farbe zeigen. — Jodwismutessigpiperidin[5]) $C_5H_{11}NJ \cdot CH_3 \cdot COOH$. Scheidet sich aus wässeriger Lösung von essigsaurem Piperidin und Jodwismutkalium teils pulverig, teils harzig aus. Leicht löslich in heißem Alkohol. Krystallisiert in carminroten Krystallen aus; wird durch Wasser zersetzt. — **Ferrocyanwasserstoffsaures** Piperidin[6]) $(C_5H_{11}N)_4 \cdot H_4FeCy_6 + 3\,H_2O$. Leicht lösliche, hellgelbe, trikline Krystalle; an der Luft beständig. $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_4FeCy_6 + 1^1/_2\,H_2O$ [11]). Oktaeder, die in warmem Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Äther nicht löslich sind. Zersetzungsp. ca. 125°. — **Ferricyanwasserstoffsaures** Piperidin[7]) $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_3Fe(Cy)_6 + H_2O$. Bildet gelbe, am Licht veränderliche Krystalle, die sich gegen 125° zersetzen. — **Kobalticyanwasserstoffsaures** Piperidin[7]) $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_3Co(Cy)_6 + 2\,H_2O$. Weiße, nadelige Kryställchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Äther nicht löslich sind. Zersetzungsp. gegen 160°.

Piperidinchloraurate: Das normale Piperidinchloraurat[8]) von der Zusammensetzung $C_5H_{12}NAuCl_4$ bildet sich stets in wässeriger Lösung aus Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid; ferner aus abnormem Chloraurat beim Übergießen mit Wasser nach der Gleichung

$$(C_5H_{12}N)_2AuCl_5 = C_5H_{12}NAuCl_4 + C_5H_{12}NCl.$$

Es kann aus Wasser und auch aus Alkohol unverändert krystallisiert werden. Das abnorme Piperidinchloraurat krystallisiert bei Zusatz einer alkoholischen Goldchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des Piperidinchlorhydrates mit oder ohne Zusatz von Salzsäure aus, auch dann, wenn die Menge der Salzsäure zur Bildung des normalen Chloraurates ausreicht. Entsteht ferner aus alkoholischer Lösung des normalen Salzes bei Zusatz der entsprechenden Menge salzsauren Piperidins $C_5H_{12}NAuCl_4 + C_5H_{12}NCl = (C_5H_{12}N)_2AuCl_5$. In wässeriger Lösung oder bei Gegenwart eines großen Überschusses von Piperidinchlorhydrat findet der umgekehrte Prozeß statt. Übergang des normalen Aurates in abnormes geht auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung vonstatten. In siedender alkoholischer Lösung ist das abnorme Salz vollkommen in normales Salz und salzsaures Piperidin dissoziiert.

Normales Chloraurat[9])[8]) $C_5H_{12}NAuCl_4 = C_5H_{11}N \cdot HCl, AuCl_3$. Goldgelber, käsiger Niederschlag; wird am besten aus Wasser umkrystallisiert. Sintert von 215° an und schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 218° und 229° unter schwacher Gasentwicklung zu einer orangeroten, zähen Flüssigkeit. Schmelzpunkt nach Ladenburg 204—206° [10]). In kaltem

[1]) Raoul Varet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 880 [1892].
[2]) F. Cerdelli, Gazzetta chimica ital. **27** (1), 21 [1897].
[3]) F. Cerdelli, Gazzetta chimica ital. **27** (1), 18 [1897].
[4]) K. Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 319 [1881].
[5]) K. Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 320 [1881].
[6]) Th. Hjortdahl, Jahresber. über d. Fortschr. d. Tierchemie **1886**, I, 512.
[7]) Friedrich Wagner u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 420 [1906].
[8]) Gottfried Fenner u. Julius Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3220 [1899].
[9]) Auguste Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 78 [1853].
[10]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 55 [1888].

Wasser schwer löslich, löslich im gleichen Gewicht Alkohol; krystallisiert daraus in großen vierseitigen Blättchen aus. Fällt auch aus alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Äther.

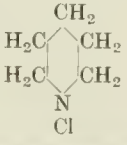
Abnormes Piperidinchloraurat[1]) $(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$. Krystallisiert aus alkoholischer Lösung, auch bei Überschuß von Goldchlorid, entweder auf Zusatz von Äther oder ohne Ätherzusatz. Bei raschem Erkalten feines Krystallpulver, bei langsamem Erkalten große körnige Krystalle. In kaltem Alkohol schwerer löslich als das normale Salz; bei 20° löst sich 1 T. in 10,36 T. Schmelzp. 197° (unkorr.); verändert sich bereits gegen 178°. Beim Erkalten findet im Röhrchen Krystallisation und dabei plötzlich heftige Gasentwicklung statt (bei plötzlichem Erkalten geht die Gasentwicklung nicht vor sich). Der Schmelzpunkt der auskrystallisierten Substanz liegt stets tiefer als beim vorhergehenden Schmelzversuch (zunächst bei 191°). Fällt als körniges, goldgelbes Pulver von mikroskopisch wohlausgebildeten glänzenden Flächen aus, wenn die alkoholische Lösung von Piperidinchlorhydrat mit etwas alkoholischer Salzsäure und alkoholischem Goldchlorid und dann mit Äther versetzt wird[2]).

Platinverbindungen: Normales Piperidinplatinchlorid[3]) $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Krystallisiert aus konzentrierter Lösung von salzsaurem Piperidin und Platinchlorid in kompakten Prismen oder hochrot gefärbten spießigen Krystallen aus. Das Salz enthält lufttrocken kein Krystallwasser. In Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzp. 198—200°, nach Ladenburg bei 195—196°[4]). Wird das normale Salz in siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, so scheiden sich beim Erkalten orangegelbe Nädelchen aus von der Zusammensetzung $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot C_2H_5OH$ (lufttrocken), die bei 191° mit Zersetzung schmelzen. — $(C_5H_{11}N)_2 \cdot PtCl_2$. Gelbe Krystalle.

Palladiumchloriddipiperidin[5]) $PdCl_2 \cdot 2\,C_5H_{11}N$. Gelber Niederschlag; löslich in einem Überschuß von Piperidin. — Thalliumchlorid-3-piperidinchlorhydrat[6]) $TlCl_3(C_5H_{11}N \cdot HCl)_3$. Leicht lösliches, beim Einengen der wässerig-salzsauren Lösung im Vakuumexsiccator in farblosen, dicken, langen Säulen krystallisierendes Doppelsalz. In Salzsäure, Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. — Rhodanwasserstoffsaures Piperidin, chromodiaminrhodanid[7]) $Cr(NH_3)_2(SCN)_3 \cdot SCNH \cdot C_5H_{11}N$. Schwer löslich in Wasser und in Alkohol. — Piperidinbromoselenat[8]) $(C_5H_{11}N \cdot HBr)_2SeBr_4$. Aus Piperidinbromhydrat und Selentetrabromid. Krystallisiert aus Alkohol in roten, tafelartigen Krystallen.

Derivate: Piperidinhydrat[9]) $C_5H_{11}N + H_2O$. Schmelzp. —14°. Spez. Gewicht bei 15,2° 0,8994.

N-Substitutionsderivate: 1-Chlorpiperidin = Piperylenchlorstickstoff $C_5H_{10} \cdot NCl$



Entsteht in guter Ausbeute durch Eintropfenlassen von wässerigem Piperidin in eine siedende alkalische Chlorkalklösung[10]). Durch Einwirkung von Chlor auf Piperidinlösung[11]). (Chlor wirkt auf reines, trocknes Piperidin explosionsartig unter Rußabscheidung.) Aus N-Methylpiperidin durch Einwirkung von unterchloriger Säure[12]). Ferner in theoretischer Ausbeute durch Vermischen von Piperidin mit einer konz. Lösung von käuflichem Alkalihypochlorit[13]).

---

[1]) Gottfried Fenner u. Julius Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3223 [1899].

[2]) Gottfried Fenner u. Julius Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 914 [1898].

[3]) O. Wallach u. F. Lehmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 240 [1887].

[4]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 55 [1888].

[5]) W. L. Hardin, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 946 [1899].

[6]) Carl Renz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2770 [1902].

[7]) Otto Nordenskjöld, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **1**, 135 [1882].

[8]) Victor Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 576 [1898].

[9]) L. Henry, Bull. de l'Acad. des Sc. de Belg. **27** (III) 448 [1894].

[10]) Eug. Lellmann u. W. Geller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1922 [1888].

[11]) Oscar Bally, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1774 [1888].

[12]) Richard Willstätter u. Fritz Iglauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1641 [1900].

[13]) Marcel Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1795 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl von stechendem Geruch[1]). Siedet bei 25 mm Druck bei 52° mit geringer Zersetzung. Siedep. 55° bei 30 mm Druck, 58° bei 39 mm Druck. Erhöht seinen Siedepunkt zwischen 20 und 90 mm Druck auf je 3 mm um annähernd einen ganzen Grad. Spez. Gewicht $D_4^{60} = 1{,}0667$ [2]), $D_4^{17^0} = 1{,}0517$. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 796,6 Cal., bei konstantem Druck 790,6 Cal. [2]). Bildungswärme + 30,8 Cal. [2]). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig. Bildet beim Kochen mit Wasser u. a. viel Piperidin[3]). Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Chlor ab. Geht leicht, bereits beim Aufbewahren, und explosionsartig beim Erwärmen, in salzsaures Piperidin über: $C_5H_{10}NCl + C_5H_{10}NCl = C_5H_{10}NH \cdot HCl + C_5H_8NCl$.

Piperidinchlorjodür[4]) $C_5H_{11}N \cdot JCl$. Entsteht durch Behandlung von Piperidinchlorhydrat mit JCl und Infreiheitsetzung des gebildeten Chlorhydratsalzes mit Soda. Feine farblose Nadeln, die bei 143° schmelzen. — $C_5H_{11}N \cdot JCl \cdot HCl$ entsteht auf Zusatz von Salzsäure zur JCl-Verbindung. Gelbe Krystalle aus Wasser. Schmelzp. 90°.

Nitrosopiperidin $C_5H_{10} \cdot N(NO)$. Bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Piperidin (Cahours)[5])[6]). Wird dargestellt durch Einleiten von salpetriger Säure in Piperidin oder zweckmäßiger durch Aufkochen einer verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Lösung von Piperidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit[6]). Das freie Nitrosopiperidin kann durch Ausäthern isoliert werden[7]). Entsteht auch aus Piperidin und NOCl[8]). Ferner beim Erhitzen von Piperidinnitrat mit Essigsäureanhydrid neben Nitropiperidin[7]). Schwach gelb gefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 218° siedet. Siedep. 215° bei 721 mm Druck. Spez. Gewicht 1,0659 bei 15°. Löslich in konz. Salzsäure, wird mit Wasser wieder gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren im geschlossenen Rohr in Piperidin und salpetrige Säure, mit Salzsäuregas (nach Wertheim) in Piperidin und NOCl und beim Behandeln mit Natriumamalgam in Piperidin und Ammoniak. Von Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung wird Nitrosopiperidin nur sehr langsam gespalten[9]). Sehr zweckmäßig gestaltet sich die Spaltung zu Piperidin (-Chlorhydrat) durch Behandeln der siedenden Toluollosung mit trockenem Chlorwasserstoffgas. Die Zersetzung ist in diesem Falle bereits nach ca. 20 Minuten fast beendet. Das Piperidinchlorhydrat fällt dabei breiförmig aus.

Nitrosopiperidin liefert bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung Amidofettsäuren, ein Diamin, Ammoniak und beachtenswerterweise etwas Piperidin (im Anodenraume); die Nitrosogruppe wird als Salpetersäure abgespalten[10]).

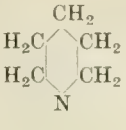
Nitrosopiperidinchlorhydrat[11]). Weiße Krystalle, fallen aus der gekühlten ätherischen Lösung des Nitrosokörpers beim Einleiten von Salzsäuregas aus.

Nitropiperidin $C_5H_{10}N \cdot NO_2$. Entsteht bei Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Piperidinharnstoff, der auf —10° abgekühlt ist[12]). Bildet sich neben Nitrosopiperidin beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade von pulverisiertem Piperidinnitrat mit Essigsäureanhydrid[13]). Aus Benzolsulfonsäurepiperidid und konz. Salpetersäure bei 0° [14]). Öl, schwerer als Wasser. Siedet bei 765 mm bei 245°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser. Schmelzp. —5,5° [15]). Brechungsindex[16]). Spez. Gewicht $d_4^{20} = 1{,}0268$ [16]).

---

[1]) Oscar Bally, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1774 [1888].
[2]) Marcel Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1795 [1898].
[3]) Eug. Lellmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1924 [1888].
[4]) Amé Pictet u. Gust. Krafft, Bulletin de la Soc. chim. (III), **7**, 74.
[5]) Theodor Wertheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 77 [1882].
[6]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 425 [1882].
[7]) Eug. Bamberger u. Alfred Kirpal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 535 [1895].
[8]) Wassily Solonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 449 [1898]; Chem. Centralbl. **1898** (II), 888.
[9]) D. Vorländer u. Th. Wallis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 284 [1906].
[10]) Felix B. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 533 [1897]; **31**, 2272 [1898].
[11]) Eug. Bamberger u. Alfred Kirpal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 536 [1895].
[12]) A. P. N. Franchimont u. E. A. Klobbie, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **8**, 302 [1889].
[13]) Eug. Bamberger u. Alfred Kirpal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 535 [1895].
[14]) A. P. N. Franchimont u. H. J. Taverne, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 72 [1896].
[15]) J. W. Brühl (v. Erp), Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 378 [1897].
[16]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 388 [1897].

N-Methylpiperidin $C_5H_{10}N \cdot CH_3$



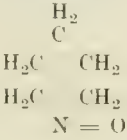
Bildung und Darstellung: Entsteht unter heftiger Reaktion aus Piperidin und Methyljodid[1]). Aus dem Äthyljodid beim Behandeln mit Jodmethyl mit explosionsartiger Heftigkeit[2]). Wird auch erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von 10 T. Piperidinchlorhydrat mit 7,5 T. Methylalkohol auf 200°[3]). Das vom Alkohol befreite Produkt wird in Wasser gelöst und auf Zusatz von Natronlauge destilliert. Bildet sich aus N-Methyl-N-oxydpiperidin beim Erhitzen mit Salzsäure, ferner beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (vgl. unten). — Aus Piperidin oder aus Piperidinsalzen durch Erhitzen mit Formaldehyd, am besten mit einer käuflichen 40proz. Aldehydlösung, bei Wasserbadtemperatur oder besser im geschlossenen Gefäße bei 120—160°, wobei die Reaktion nach einigen Stunden vollendet ist[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 107°. Spez. Gewicht 0,821 bei 15°. Gibt mit unterchloriger Säure das N-Chlorpiperidin (vgl. oben S. 1451). Methylpiperidin geht durch Einwirkung von Jodmethyl in Dimethylpiperylammoniumjodid[2]) über.

Salze: Methylpiperidinchlorhydrat $C_5H_{10}N \cdot CH_3 \cdot HCl$. Platinsalz $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orange Prismen. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in Alkohol[2]) [5]). Schmelzp. 210—212° unter langsamer Gasentwicklung. — N-Methylpiperidingoldchloriddoppelsalz $C_6H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Entsteht in üblicher Weise. Wird auch aus dem abnormen Salz (vgl. unten) durch Behandeln mit Wasser erhalten[6]). Läßt sich aus Alkohol und, im Gegensatz zum Piperidingoldchloridsalz, auch aus alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisieren. Gelbe Nadeln. Schmelzp. gegen 225° unter Gasentwicklung. — Abnormes N-Methylpiperidinchloraurat[6]) $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2AuCl_3$. Krystallisiert aus einer mit Goldchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Äther, auch wenn Goldchlorid im Überschuß angewendet wird, in dünnen gelben Blättchen aus. Es schmilzt zwischen 80° und 88° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, welche bei geringer Unterkühlung wieder erstarrt.

Das N-Methylpiperidin liefert bei mehrtägigem Stehenlassen mit käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (15 T.) bei Zimmertemperatur das

N-Methylpiperidin-N-oxyd[7])[8]) $C_5H_{10}N \cdot (CH_3)O$



Wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung als farblose Krystallmasse erhalten. Es wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—170° nicht zersetzt. Durch konz. Jodwasserstoffsäure wird es leicht zu N-Methylpiperidin reduziert; das letztere entsteht auch durch Einwirkung von Salzsäure (Erhitzen).

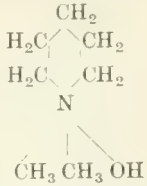
N-Methylpiperidin-N-oxydplatinchlorid[8]) $(C_5H_{10}N \cdot CH_3 \cdot O, HCl)_2PtCl_4$, $2\,H_2O$. Krystallisiert aus heißem Wasser in prachtvollen orangeroten Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 194° mit Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 76 [1853].
[2]) A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 660 [1881].
[3]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 56 [1888].
[4]) Wilhelm Eschweiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 880 [1905].
[5]) G. Merling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **264**, 322 [1891].
[6]) Gottfried Fenner u. Julius Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3226 [1899].
[7]) W. Wernick u. R. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1553 [1898].
[8]) G. Merling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3123 [1892].

(Das auf die oben angegebene Weise erhaltene N-Methylpiperidin-N-oxyd wurde irrtümlicherweise (von Merling) zunächst als N-Oxymethylpiperidin $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot OH$ angesprochen.)

Dimethylpiperidiniumhydroxyd $C_7H_{17}NO = C_5H_{10}N(CH_3)_2OH$

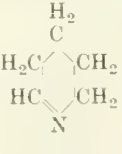


Das **Jodid** $C_5H_{10}N \cdot CH_3 \cdot CH_3J$ entsteht aus N-Methylpiperidin und Jodmethyl oder einfach aus Piperidin und Jodmethyl[1][2][3]. Aus N-Methylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester $CH_3 \cdot N \cdot (CH_2)_5(CH_2 \cdot COOC_2H_5)J$ durch Erhitzen auf 175°[4]. Darstellung nach Ladenburg[3]: 16 T. Piperidin werden mit etwa der doppelten Menge Alkohol verdünnt, mit 25 g Kali, das in der 4fachen Menge Alkohol gelöst ist, und tropfenweise mit 3 Mol. Jodmethyl versetzt, wonach sich eine Krystallmasse abscheidet. Das Jodid bildet, aus Alkohol krystallisiert, schwach bräunlich gefärbte Prismen, die sich bei 334° zersetzen[4].

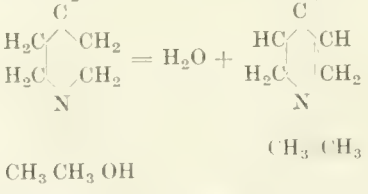
Platinchloriddoppelsalz des Dimethylpiperidiniumchlorids $[C_5H_{10}N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$. Wurde dargestellt aus dem Bromid $C_5H_{10}N(CH_3)_2 \cdot Br$ durch Schütteln mit frischgefälltem Chlorsilber und Versetzen des Filtrates mit Platinchlorid[5]. Rote, lange Nadeln, die bei 209—210° schmelzen[3][5]. — Goldsalz[6] $C_7H_{16}NCl \cdot AuCl_3$. Nadeln, die bei 279° schmelzen.

Als **Dimethylpiperidin** wurde irrtümlicherweise das 5-Dimethylaminopenten-(1) $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (Δ^4-Pentenyldimethylamin) bezeichnet. Es entsteht u. a. aus dem Chlorid oder Jodid des Dimethylpiperidiniums durch Behandeln mit Silberoxyd und darauf folgende Destillation (vgl. folgendes).

Wird das Dimethylpyridiniumhydroxyd, die quaternäre Dimethylpyridinammoniumverbindung, der Destillation unterworfen, so wird 1 Mol. Wasser abgespalten. Wie sich zeigte, findet dabei jedoch nicht der an anderen quaternären Ammoniumverbindungen beobachtete Vorgang statt, wonach beim Erhitzen, wie Hofmann fand, ein tertiäres Amin und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstehen. Es bildete sich eine Verbindung $C_7H_{15}N$, die zunächst A. W. Hofmann[7] für das Dimethylpiperidin

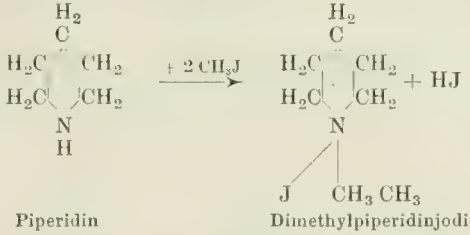


hielt. A. Ladenburg[8] konnte jedoch später feststellen, daß die fragliche Verbindung gar kein Piperidinderivat darstellt. Er zeigte, daß bei der trocknen Destillation des Dimethylpyridinammoniums unter Wasserabgabe der Ring gesprengt wird und daß dabei ein ungesättigtes aliphatisches Dimethylderivat $C_7H_{15}N$, das sog. Dimethylpiperidin, entsteht:



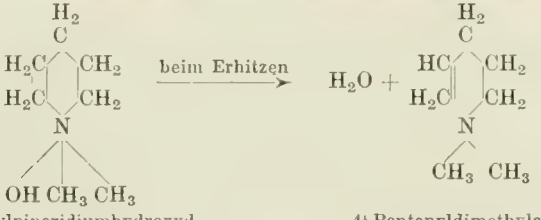
[1] Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 94 [1853].
[2] A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 660 [1881].
[3] A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 56 [1888].
[4] E. Wedekind u. R. Oechslen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1076 [1902].
[5] J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2735 [1900].
[6] Köhler, Archiv d. Pharmazie **240**, 239 [1902].
[7] A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 659 [1881].
[8] A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2057 [1883].

Dieses sog. Dimethylpiperidin stellt also eine tertiäre Base dar und vermag als solche noch 1 Mol. Jodmethyl aufzunehmen, wobei die Dimethyl-methyljodidverbindung entsteht, die beim Behandeln mit Silberoxyd in üblicher Weise in das Hydrat übergeht. Diese Ammoniumverbindung erleidet nun beim Erhitzen, gemäß der von Hofmann bei quaternären Ammoniumverbindungen beobachteten Reaktion, Abspaltung von Wasser unter Spaltung in Trimethylamin und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_5H_8, Piperylen. Seine Bildung aus dem Piperidin vollzieht sich also in folgender Weise:

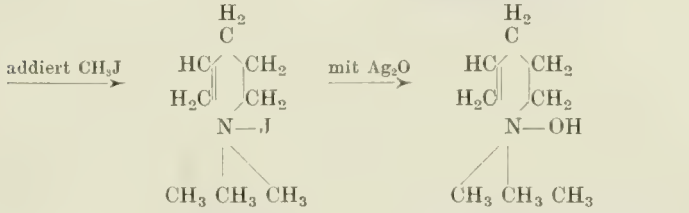


Piperidin — Dimethylpiperidinjodid

Das Dimethylpiperidiniumjodid (oder -chlorid) erzeugt beim Behandeln mit Silberoxyd

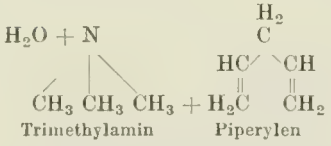


Dimethylpiperidiumhydroxyd — Δ^4-Pentenyldimethylamin sog. Dimethylpiperidin



sog. Dimethylpiperidin-Jodmethylat — Quaternäre Ammoniumverbindung des sog. Dimethylpiperidins

Liefert bei der Destillation



Trimethylamin — Piperylen

Eine derartige Abweichung von der oben angedeuteten Hofmannschen Regel wurde wie beim Piperidin auch bei verschiedenen seiner Derivate (Coniin, Tropin) beobachtet[1]).

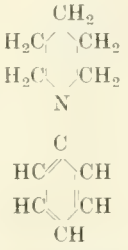
Äthylpiperidin $C_5H_{10} \cdot N \cdot C_2H_5$. Entsteht analog dem Methylpiperidin. Beim Erhitzen der Mischung von Piperidin und Jodäthyl im Wasserbad entstehen weiße Krystalle, die beim Zersetzen mit Kali die Base liefern[2]). Entsteht auch beim Destillieren von Piperidin und Äthylalkohol über Zinkstaub bei ca. 270—280 [3]). Das Rohprodukt (erhalten durch Destillation des Hydrobromids mit Kali) wird vorteilhaft über das in kaltem Wasser fast unlösliche Pikrat gereinigt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Pikrat mit einem Überschuß von konz. Kalilauge gemischt und die Base dann im Dampfstrom überdestilliert, aus dem Destillat durch Äther getrennt und nach Belassen der ätherischen Lösung über

[1]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2057 [1883].
[2]) M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2570 [1890].
[3]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38** (III), 95 [1853].

festem Kali destilliert[1]). Flüssigkeit, die bei 128° siedet[1])[2]). Riecht ähnlich dem Piperidin, aber schwächer. Dielektrizitätskonstante[3]). — Platinchloriddoppelsalz[4]) $(C_7H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Prismen vom Schmelzpunkt 202°. — Golddoppelsalz[4]) $(C_5H_{10}N \cdot C_2H_5 \cdot HCl)AuCl_3$. Aus salzsäurehaltigem Wasser in dunkelgelben, glänzenden, großen Krystallen, die bei 106—107° schmelzen. — Pikrat[4]) $C_5H_{10}N \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln aus heißem Wasser, die bei 167,5° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aceton, Essigester, Benzol usw., sehr leicht löslich in heißem Alkohol[1]).

In der physiologischen Wirksamkeit ähnelt das Äthylpiperidin(-chlorhydrat)[5]) dem Coniin[6]). Vgl. unter Piperidin S. 1441.

Phenylpiperidin $C_5H_{10}N \cdot C_6H_5$



Entsteht beim 24stündigen Erhitzen von 2 Mol. Piperidin mit 3 Mol. Brombenzol auf 250 bis 260°. Chlorbenzol reagiert schwieriger als Brom- oder Jodderivate. Aus Amidophenylpiperidin durch Entfernung der Amidogruppe (mittels Erhitzens des Chlorhydrates in alkoholischer Lösung mit konz. Schwefelsäure und Äthylnitrit usw.)[7]). Starke Base; wenig schwerer als Wasser. Siedep. 248—250°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Gibt in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid eine ölige Abscheidung und mit Kaliumdichromat einen aus kleinen glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag[7]). — Platinchloriddoppelsalz[7]) $(C_6H_5N \cdot C_5H_{10} \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$. Blättchen oder Nädelchen. In der Hitze sind die Lösungen etwas zersetzlich.

Beim Behandeln des N-Phenylpiperidins mit Bromcyan, BrCN, bei gewöhnlicher Temperatur, findet Aufspaltung des Piperidinringes statt unter Bildung von ε-Bromamylphenylcyanamid[8]).

Acetylparaamidophenyl-N-piperidin[9]) $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_5H_{10}$. Wird dargestellt aus salzsaurem Amidophenylpiperidin durch Erhitzen mit Acetanhydrid und durch Behandeln der dabei entstandenen, krystallinisch abgeschiedenen Chlorhydratverbindung mit Ammoniak. Aus Alkohol farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 151°. Die Acetverbindung ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform; schwerer in Äther und Benzol und sehr schwer in Wasser.

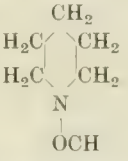
Physiologische Eigenschaften: Da das Acetylparaamidophenylpiperidin einerseits aus dem Acetanilidrest, andererseits aus dem hydrierten Pyridinring besteht — also aus Komponenten, die beide antipyretische Eigenschaften besitzen — so wurde vermutet, daß es auch ein Antipyreticum sei. Die Untersuchung des Chlorhydrates ergab folgendes[10]): Bei 0,1 g beim Kaninchen, subcutan injiziert, zeigten sich keine besonderen Wirkungen; die Temperatur im Rectum ging nicht hinunter (sogar um 0,4° in die Höhe); ebenso wirkungslos waren auch zwei weitere Injektionen von 0,1 g in Zwischenräumen von je 4 Stunden. Nach 0,3 g auf einmal bekam an einem späteren Tag das Kaninchen bereits 3 Minuten nach der Injektion so starke Krämpfe (klonische), daß es denselben nach einigen Minuten erlag. - Die eingehenderen

[1]) Clare de Brereton Evans, Journ. Chem. Soc. **71**, 523 [1897].
[2]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. **38**, (III), 95 [1853].
[3]) R. Ladenburg, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 816 [1901].
[4]) M. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2570 [1890].
[5]) W. Filehne, vgl. Leo Hoffmann u. W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 739 [1883].
[6]) Vgl. dieses Handlexikon: Julius Schmidt, Pflanzenalkaloide Bd. V, 7.
[7]) Eug. Lellmann u. W. Geller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2279 [1888].
[8]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3914 [1907].
[9]) Eug. Lellmann u. W. Geller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2286 [1888].
[10]) Dreser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2286 [1888] (Eug. Lellmann u. W. Geller).

Beobachtungen über die Wirkung am Froschherzen zeigten, daß schon nach kleinen Gaben sich relativ sehr früh unter anderen Vergiftungssymptomen Lähmungserscheinungen am Herzen und dem Zirkulationsapparat beobachten lassen. Lokal am Auge war weder Anästhesie noch Pupillenwirkung zu konstatieren.

N-Benzylpiperidin[1]) $C_5H_{10} \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Piperidin und Benzylchlorid, bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge[2]), die heftig aufeinander einwirken. Aus N-Benzylpiperidinoxyd $C_5H_{10} \cdot N \begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ O \end{matrix}$ durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° [2]). Als Nebenprodukt auch bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Benzylpiperidinoxyd[2]). Aus Benzoylpiperidin (vgl. S. 1458) durch Reduktion in 70proz. Schwefelsäure[3]). Nach beendigter Reaktion wird Wasser zugesetzt, worauf sich das Benzylpiperidin als Öl abscheidet. Es ist leichter als Wasser und darin fast unlöslich. Siedep. 245°. Geruch ist derjenige der Benzylverbindungen und zugleich schwach ammoniakalisch. — Platinsalz $(C_{12}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ [2]). Schmilzt bei 191—193°.

N-Formylpiperidin (Formpiperidid) $C_5H_{10} \cdot N \cdot CHO$.



Bildung und Darstellung: Entsteht aus Formamid und Piperidin durch Erwärmen auf dem Wasserbade[4]) oder auch einfach durch 4stündiges Erhitzen von Piperidin (5 g) mit Ameisensäureäthylester (5 g) auf 150° [5]). Aus Piperidylcarbaminsäure durch Destillation unter Kohlensäureabspaltung[6]):

$$\begin{matrix} CON \cdot C_5H_{10} \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + HCONC_5H_{10}$$

Entsteht ferner durch Erhitzen von Piperidin, Chloroform und Ätzkali auf dem Wasserbade nach folgenden Gleichungen[7]):

$$CHCl_3 + 3\,KOH = HCOOH + 3\,KCl + H_2O,$$
$$HCOOH + C_5H_{11}N = C_5H_{10}N \cdot CHO + H_2O.$$

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, eigentümlich riechende, stark basische Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 222°, unter 14—15 mm Druck bei 108° siedet. In jedem Verhältnis in Wasser löslich; löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Anilin, Ligroin; in Nitrobenzol mit violettroter Farbe, die nach einigen Minuten verschwindet. Das Formylpiperidin liefert mit verschiedenen organischen Chloriden, wie Phosgen, Benzalchlorid, krystallinische Verbindungen. Es kann mit Alkalien ohne Zersetzung erwärmt werden. Wird durch konzentrierte Säuren in Piperidin und Ameisensäure gespalten[4]). Die wässerige Lösung reduziert beim Kochen Silbersalze und Fehlingsche Lösung[6]).

Formylpiperidinchlorhydrat[6]) $HCONC_5H_{10} \cdot HCl$. Fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut-ätherische Lösung des Formylkörpers in Form weißer, zerfließlicher Nadeln aus. — Bromhydrat[7]) $C_6H_{11}NO \cdot HBr$. Zerfließliche Nadeln, die unscharf bei 103—105° schmelzen. — Formylpiperidinmercurichlorid[6]) $HCONC_5H_{10} \cdot HgCl_2$. Fällt aus konzentriert wässeriger Lösung in gelblich gefärbten feinen Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmelzp. 148—149°. — Platinsalz[6]) $[(C_6H_{11}ON)_2$

[1]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 423 [1882].
[2]) M. Auerbach u. R. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2516 [1899].
[3]) Thomas B. Baillie u. Julius Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 74 [1899].
[4]) Br. Lachowicz, Monatshefte f. Chemie **9**, 699 [1888].
[5]) M. Auerbach u. R. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2518 [1899].
[6]) O. Wallach u. F. Lehmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 251 [1887].
[7]) Felix B. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2090 [1894].

$\cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ (anormales Salz). Entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur konzentrierten wasserigen Lösung des Formylpiperididchlorhydrates als orangegelber Niederschlag. Tafelförmige Krystalle, die bei 171—172° schmelzen. In warmem Alkohol ziemlich löslich, in Wasser schwerer. In verdünnten Lösungen von Chlorhydrat und Platinchlorid entsteht das normale Chloroplatinat[1]) $(C_6H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. — Golddoppelsalz[1]) $C_6H_{11}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Fällt als Öl, das allmählich krystallisiert; wird aus Salzsäure umkrystallisiert.

N-Acetylpiperidin $C_5H_{10}N \cdot OC \cdot CH_3$. Aus Acetylchlorid und Piperidin[2]). Aus Piperidin und Acetessigester beim Erhitzen[3]). Ebenfalls beim Erhitzen von Piperidin mit der berechneten Menge Essigester auf 200°[4]). Ferner unter anderen Produkten beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Piperidin und Acetylurethan auf 150—155°[5]). Flüssigkeit, die bei 226—227° siedet; unter 750 mm Druck bei 223—224°[5]). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar[2]). Spez. Gewicht 1,01106 bei 9°[6]). Wird von Wasserstoffsuperoxyd nicht angegriffen[4]).

Salze:[3]) Chlorhydrat $C_5H_{10}NC_2H_3O \cdot HCl$. Scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut-ätherische Lösung als weißes Pulver ab. Krystallisiert beim Eindunsten der wässerigen Lösung im Vakuum in langen Nadeln, die bei 95° nach vorherigem Sintern schmelzen. Sehr hygroskopisch. Das Chlorhydrat gibt beim Erhitzen über 200° unter Entwicklung von Essigsäuredämpfen Piperidinchlorhydrat. — Bromhydrat[3]) $C_5H_{10}NC_2H_3O \cdot HBr$. Zerfließliche, baumartig verzweigte Nadeln, die nach kurz vorherigem Sintern bei 131—133° schmelzen. — Jodhydrat $C_5H_{10}NC_2H_3O \cdot HJ$. Lange, zerfließliche Nadeln. — Platinchloriddoppelsalz $[C_5H_{10}NC_2H_3O \cdot HCl]_2PtCl_4$. Es krystallisiert aus Wasser in schönen roten, durchsichtigen Krystallen, die bei 107—109° schmelzen. Bei längerem Erhitzen bei dieser Temperatur tritt Zersetzung und Schwarzung ein. Leicht löslich in Wasser. — Das Golddoppelsalz fällt zunächst als Öl, das nach längerer Zeit zu schönen matten Krystallen erstarrt, die bei 67—68° schmelzen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; fällt beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stets ölig aus. In der Lösung tritt leicht Reduktion ein. — Quecksilberchloriddoppelsalz $C_5H_{10}N \cdot C_2H_3O \cdot HCl + 3\,HgCl_2$ bildet ziemlich lösliche Krystalle.

N-Benzoylpiperidin[7]) $C_5H_{10}N \cdot OC \cdot C_6H_5$. Durch Schütteln von Piperidin mit Benzoylchlorid[8]) und Natronlauge in äquimolekularen Mengen[8]). Trikline, lange Prismen vom Schmelzp. 48°. Es siedet oberhalb 360° fast unzersetzt[8]). Das N-Benzoylpiperidin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Benzoyl-δ-amidovaleriansäure $C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_5H_9O_2$[8]). (Beim Erhitzen mit Salzsäure wird diese Verbindung in Benzoesäure und δ-Amidovaleriansäure gespalten. Aus der letzteren kann beim Erhitzen unter Ringschließung das Piperidon und aus diesem durch Reduktion wieder das Piperidin erhalten werden. Vgl. S. 1433.)

Benzoylpiperidin läßt sich verhältnismäßig bequem in das Cadaverin, das Pentamethylendiamin, überführen. Die Benzoylverbindung wird zu diesem Zwecke nach J. v. Braun[9])[10]) mit Phosphorpentachlorid (oder -bromid) destilliert, das dabei erhaltene 1, 5-Dichlorpentan $Cl \cdot (CH_2)_5Cl$ muß, um eine glatte Ersetzung der beiden Chloratome durch die Aminogruppen herbeiführen zu können, zunächst in das Pentamethylendiphthalimid übergeführt werden, wozu der Pentankörper mit $2^1/_2$ Mol. Phthalimidkalium auf 190—200° ca. 2 Stunden erhitzt wird. Das dabei resultierende Pentamethylendiphthalimid

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4$$

[1]) Felix B. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2090 [1894].

[2]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 426 [1882].

[3]) Felix B. Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2088 [1894].

[4]) M. Auerbach u. R. Wolffenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2519 [1899].

[5]) Young u. Clark, Journ. Chem. Soc. **73**, 366 [1898].

[6]) O. Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 238 [1882].

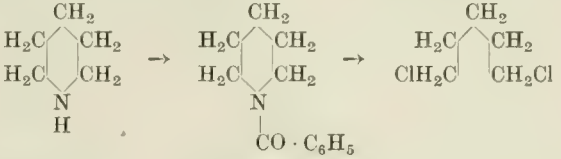
[7]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] **38**, 88 [1853].

[8]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2238 [1888]. — Der Oxydationsverlauf mit Kaliumpermanganat ist bei den meisten im Benzolkern substituierten Benzoylpiperidinen der gleiche wie bei dem N-Benzoylpiperidin; nur bei einigen findet weitere Oxydation (wahrscheinlich bis zu Kohlensäure) statt.

[9]) J. v. Braun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3583 [1904].

[10]) Zur Aufspaltung zu Dichlor- oder Dibrompentan vgl. auch E. Merck, D. R. P. Nr. 164 365, Kl. 12; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1563.

wird schließlich etwa 2 Stunden lang mit der 3fachen Menge konz. Salzsäure unter Druck auf 200° erhitzt, wobei Spaltung in Phthalsäure und in Cadaverinchlorhydrat in theoretischer Ausbeute erfolgt. Die Überführung von Piperidin in das Cadaverin vollzieht sich demnach in folgender Weise:



Piperidin — Benzoylpiperidin — 1,5-Dichlorpentan

Pentamethylendiphthalimid — Cadaverin

Physiologische Eigenschaften des Benzoylpiperidins vgl. unter Piperidin S. 1441.

Piperidin-N-carbonsäureester = Piperidinurethane können durch Einwirkung von Piperidin auf neutrale Kohlensäureester mit gleichen Alkylen erhalten werden. Mit gemischt zusammengesetzten Kohlensäureestern aliphatischer und aromatischer Natur werden unter Abspaltung des aromatischen Radikales Urethane mit dem aliphatischen Rest gebildet[1]).

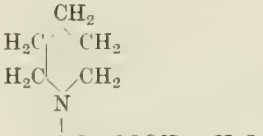
Piperyl-N-carbonsäureäthylester[2]) **= Piperylurethan** $C_5H_{10} \cdot N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Bildet sich beim Zutropfen von Chlorkohlensäureäther zu Piperidin; wird durch Wasser abgeschieden. Farblose Flüssigkeit, die bei 211° unzersetzt siedet. Siedep. unter 20 mm Druck bei 103°[3]). Schwerer als Wasser und darin fast unlöslich. Wird aus einer Lösung in konz. Salzsäure durch Wasser abgeschieden. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Kalilauge nicht zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf etwa 100° in Piperidin, Kohlensäure und Chloräthyl. Liefert beim Behandeln mit Ammoniak und mit Piperidin in Wasser leicht lösliche Harnstoffe.

Piperidinharnstoff $C_5H_{10} \cdot N \cdot OC \cdot NH_2$. Wurde zuerst von Cahours[4]) aus Piperidinsulfat und Kaliumcyanat erhalten. Krystallisiert in langen Nadeln.

Phenylpiperidylharnstoff $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Farblose Krystalle, die bei 168° schmelzen. — Die gemischten Piperidylharnstoffe sind im allgemeinen leichter löslich als die symmetrischen[5]).

N-Piperidincarbonsäurephenylester[6]) $C_5H_{10} \cdot N \cdot CO \cdot OC_6H_5$. Aus Diphenylcarbonat und Piperidin. Krystalle.

Verkettungen von Piperidin mit Fettsäureverbindungen vom Typus der Piperidyloessigsäure $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOH$ bzw. des Piperidyloessigsäureesters $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ entstehen durch Vermischen von Piperidin mit Halogenfettsäureäthylester[7]). Der Piperidyloessigsäureäthylester bildet sich aus 2 Mol. Piperidin und 1 Mol. Chloressigsäureester allein, unter stürmischer Reaktion, oder auch unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel. Nach Verseifen mit trocknem Barythydrat erhält man das Essigsäurepiperidiniumhydrat $C_5H_{10} \cdot NH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ bzw. die **Piperidoessigsäure** — der Typus der **Piperidosäuren** — von der Zusammensetzung



[1]) P. Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 632 [1901].
[2]) C. Schotten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 425 [1882].
[3]) L. Bouveault u. A. Bongert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 104 [1901].
[4]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. III, **38**, 84 [1853].
[5]) Bouchetal de la Roche, Bulletin de la soc. chim. [3] **29**, 409 [1903].
[6]) C. Moreau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 1107 [1897].
[7]) C. A. Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2839 [1898].

Schwefelverbindungen: N-Thionylpiperidin[1] $(C_5H_{10}N)_2SO$. Entsteht durch tropfenweise Zugabe von 1 Mol. Thionylchlorid zu 4 Mol. Piperidin in trocknem Petroläther. Das im Vakuumexsiccator über P_2O_5 eingeengte Filtrat scheidet Krystalle aus. Beim Umkrystallisieren aus trocknem Äther erhält man weiße Blättchen vom Schmelzp. 46°. Das Produkt hat basische Eigenschaften. Leicht löslich in Äther und Petroläther. Wird von Wasser, besonders beim Erwärmen, leicht zersetzt, ebenso von wässerigen Alkalien. Säuren lösen es momentan mit Zersetzung unter SO_2-Bildung. An der Luft bildet es Piperidin und ein in Äther unlösliches Additionsprodukt von SO_2:

$$(C_5H_{10}N)_2SO + H_2O = C_5H_{10}NH, SO_2 + C_5H_{10}NH.$$

Dieser als Thioaminsäure[1] $C_5H_{10}N \cdot SO_2H$ zu betrachtende Körper entsteht auch direkt aus in trocknem Äther aufgenommenem Piperidin beim Einleiten von SO_2. Öl, das in Eismischung krystallisiert. Weiße, kleine Nadeln, die bei 70° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich; zerfließt allmählich an der Luft. Wird von Säuren sofort zersetzt.

Sulfurylpiperidin (Sulfopiperidid) $(C_5H_{10}N)_2SO_2$. Entsteht aus in wasserfreiem Äther aufgenommenem Piperidin und Sulfurylchlorid:

$$4\,C_5H_{11}N + SO_2Cl_2 = SO_2(NC_5H_{10})_2 + 2\,C_5H_{11}N \cdot HCl.$$

Nach Durchschütteln mit Wasser scheidet die ätherische Lösung auf Zusatz von Wasser beim Einengen ein bald erstarrendes Öl ab. Aus Alkohol große, blatterige, glänzende Krystalle, die bei 93° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Wasser. Sulfurylpiperidin ist keine Base. Es ist gegen Säuren unter gewöhnlichen Umständen beständig. Wird auch beim Kochen mit wässerigen Alkalien oder selbst mit konz. Salzsäure nicht verändert. Dagegen erfolgt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° glatt Spaltung in Piperidin und Schwefelsäure[2]). Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit überschüssigem Brom in Eisessiglösung das

Tetrabromsulfopiperidid[3]) $(C_5H_8Br_2N)_2SO_2$, das in glasglänzenden, derben Krystallen, die bei 203—204° mit Zersetzung schmelzen, krystallisiert. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Eisessig.

Thioaminverbindung[4]) $(C_5H_{10}N)_2S$. Aus Schwefelstickstoff N_4S_4 und Piperidin. Wird Schwefelstickstoff mit wasserfreiem Piperidin (8 Mol.) übergossen, so tritt unter Erwärmung Entwicklung von Ammoniak und Stickgas ein. Man erwärmt einige Zeit und läßt abkühlen, worauf, besonders auf Zusatz von Wasser, das Thioamin in nahezu quantitativer Ausbeute in farblosen Krystallen abgeschieden wird:

$$3\,N_4S_4 + 24\,C_5H_{10}NH = 12(C_5H_{10}N)_2S + 8\,NH_3 + 2\,N_2.$$

Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Krystallisiert aus Methylalkohol in dünnen, glänzenden, fettartigen Blättern, die bei 73—74° schmelzen und nicht unangenehm riechen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Beständig gegen Alkalien; beim Kochen mit Säuren entweicht Schwefeldioxyd.

N-Monothiodipiperidin[5]) $C_5H_{10} \cdot N—S—N \cdot C_5H_{10}$. Entsteht beim tropfenweisen Zusatz einer absolut-ätherischen Lösung von 1 Mol. Schwefeldichlorid SCl_2 zu ebenfalls in Äther befindlichen 4 Mol. Piperidin unter Kühlung. Nach Filtration vom salzsauren Piperidin und Abdampfen des Äthers hinterbleibt das N-Monothiodipiperidin in Form kleiner, scharf riechender Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 74° schmelzen. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird von Wasser und verdünnten wässerigen Alkalien auch beim Erwärmen nicht angegriffen. Säuren erzeugen zunächst klare Lösung, alsbald erfolgt jedoch unter SO_2-Entwicklung Abscheidung von Schwefel. Wird die salzsaure Lösung dagegen sofort unter Kühlung mit Alkali versetzt, so wird der größte Teil wieder unverändert abgeschieden — zum Unterschied von der unten erwähnten Dithioverbindung.

Salze des N-Monothiodipiperidins[5]): Platinsalz $(C_5H_{10}N)_2S \cdot H_2PtCl_6$. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung als schokoladenbrauner Niederschlag ab. — Pikrat $(C_5H_{10}N)S \cdot 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystallisiert aus alkoholischer Lösung in goldgelben Nädelchen vom Schmelzp. 144—145°.

[1]) A. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1012 [1895].
[2]) A. Töhl u. F. Framm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2012 [1894].
[3]) A. Töhl u. F. Framm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2013 [1894].
[4]) Rud. Schenk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 178 [1896].
[5]) A. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1013 [1895].

Dithiodipiperidin[1]) $(C_5H_{10}N)_2S_2$. Entsteht aus Piperidin und Einfachchlorschwefel S_2Cl_2. Krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen, die bei 64° schmelzen. Besitzt durchdringenden Geruch. Gegen Wasser beständig, wird dagegen von Säuren zersetzt.

Schwefelkohlenstoff-Piperidinverbindung[2]). Piperidin reagiert mit großer Heftigkeit mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von $SC\begin{matrix}SNC_5H_{11}\\NC_5H_{11}\end{matrix}$. Monokline Tafeln, die bei 172° schmelzen[3])

Piperidiniumsulfid[4]) entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die freie Base bei —70°. Scheidet sich in glänzenden Nadeln aus, die sich bereits bei —5° und —0° völlig zersetzen.

Piperidylthioharnstoff[5]) entsteht aus Piperidin und Acetylthiocyanat[5]) neben Piperidylthiocyanat. Die Harnstoffverbindung liefert, mit Essigsäureanhydrid behandelt, die Acetylverbindung $C_5H_{10}N(SH)C:NCO\cdot CH_3$[5]). Prismen. Schmelzp. 112—113°.

Phosphorverbindungen: Tripiperidin-N-phosphinoxyd[6]) $(C_5H_{10}N)_3PO$. Entsteht beim Zutropfenlassen von 1 Mol. Phosphoroxychlorid zu 6 Mol. Piperidin unter anfänglicher Kühlung und darauffolgendem Erhitzen. Nach Erkalten wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, das entstandene Öl in Äther aufgenommen, mit Tierkohle behandelt und im Exsiccator zur Krystallisation gebracht. Scheidet sich aus Äther in durchsichtigen Krystallblättern ab, die bei 75—76° schmelzen. In Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, nicht löslich in verdünnter Essigsäure. Besitzt basische Eigenschaften. Wird von konz. Salzsäure sofort gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure tritt keine Zersetzung ein. (Die Gruppe NH kann im Tripiperidin-N-phosphinoxyd nicht angenommen werden.)

Sekundäres Piperidin-N-oxäthylphosphin[7]) $(C_5H_{10}N)_2P(OC_2H_5)$. Siedet unter 27 mm Druck bei 152—154°. Das Sulfid $(C_5H_{10}N)_2P\cdot SOC_2H_5$ siedet unter 22 mm Druck bei 198—210°.

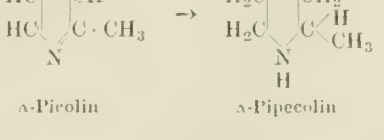
Das entsprechende **Phosphoniumjodid** $(C_5H_{10}N)_2P(CH_3)J(OC_2H_5)$ bildet weiße, zerfließliche Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser und unlöslich in Äther sind. Liefert beim Behandeln der wasserigen Lösung mit Silberoxyd das Hydroxyd $(C_5H_{10}N)_2P(CH_3)(OH)(OC_2H_5)$. Feine, lange, hygroskopische Nadeln.

Piperidin-N-oxäthylchlorphosphin[7]) $C_5H_{10}NP(Cl)(OC_2H_5)$. Farblose Flüssigkeit.

Piperidinpolyphosphid bildet sich durch Auflösen von hellrotem Phosphor in mäßig verdünntem Piperidin, wobei mehr oder weniger starke Rotfärbung entsteht[8])[9]).

Fester Phosphorwasserstoff P_4H_2 gibt beim Erwärmen mit reinem Piperidin auf dem Wasserbade eine spröde schwarze Masse von muschligem Bruch[9]).

Die wirklichen Homologen des Piperidins, die C-Substitutionsprodukte[10]), sind sekundäre Basen, welche nach A. Ladenburg[11]) durch Reduktion mittels metallischen Natriums und Alkohols (wie das Piperidin aus dem Pyridin) aus den entsprechenden Pyridinverbindungen gewonnen werden, z. B.:



α-Picolin α-Pipecolin

[1]) A. Michaelis u. K. Luxembourg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 165 [1895].

[2]) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. [2] **43**, 179 [1885] (Cahours, Gerhardt).

[3]) A. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 55 [1888].

[4]) Walter Peters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1481 [1907].

[5]) Robert Elliot Doran, Proc. Chem. Soc. **21**, 77 [1905].

[6]) A. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1017 [1895].

[7]) A. Michaelis (Th. Schalhorn u. L. Mottek), Annalen d. Chemie u. Pharmazie **326**, 129ff. [1903].

[8]) Rudolf Schenck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 979 [1903].

[9]) Rudolf Schenck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4202 [1903].

[10]) Vgl. hierzu auch in der Einleitung unter Nomenklatur, S. 1437.

[11]) A. Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 388 [1884]; **18**, 920 [1885]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 62 [1888].

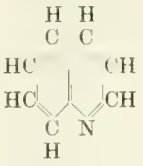
Die α-substituierten (Monoalkyl-)Piperidinbasen sind durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom ausgezeichnet und können daher in optisch-aktiven Formen auftreten. Das bereits erwähnte Schierlingsalkaloid Coniin, das α-Normalpropylpiperidin, welches in der Natur in der rechtsdrehenden Modifikation auftritt, ist hierfür ein Beispiel.

Chinolin.

Mol.-Gewicht 129,066.

Zusammensetzung: 83,68% C, 5,47% H, 10,85% N.

C_9H_7N.



Formel nach Körner

Einleitung.

Das Chinolin findet sich in Gemeinschaft mit Chinolinbasen, mit Isochinolin- und Pyridinbasen in Naturprodukten sekundärer Art. Als Quelle pflanzlichen und tierischen Ursprungs kommen vor allem das Knochenöl, der Steinkohlenteer und Braunkohlenteer in Betracht. Schließlich spielt das Chinolin als Abbauprodukt bzw. als Stammsubstanz zahlreicher wichtiger Pflanzenalkaloide eine bemerkenswerte Rolle.

Entdeckt wurde das Chinolin als sekundäres Naturprodukt von Runge im Jahre 1834 im Steinkohlenteer; er hatte es nur im unreinen Zustande in den Händen gehabt (vermischt mit dem nächst höheren Homologen und mit Isochinolin). Er bezeichnete es als Leukol oder Leukolin. Bald darauf, im Jahre 1842, erhielt es Gerhardt bei der Destillation des Chinins mit konz. Kalilauge. Er nannte es Chinoilin (oder Quinoleine). Von Berzelius[1]) wurde später (1844) der Name in Chinolin umgeändert.

Kurz darauf wurde das Chinolin aus verschiedenen wichtigen Pflanzenalkaloiden bei der Destillation mit Ätzkali gewonnen; zunächst ebenfalls von Gerhardt[2]) aus Cinchonin und Strychnin. Die genaue Kenntnis des Chinolins und seiner Derivate war, ebenso wie anfangs auch die Aufklärung des Pyridins, für die Erforschung der Pflanzenalkaloide außerordentlich fruchtbringend. Es zeigte sich, vornehmlich auf Grund von Abbauversuchen (durch Oxydation, erschöpfende Methylierung), daß zahlreiche Pflanzenbasen Chinolinabkömmlinge darstellen. Heute sind mit Sicherheit folgende Alkaloide als Abkömmlinge des Chinolins identifiziert[3]):

Die Chinaalkaloide

Cinchonin
Cinchonidin
Cinchotin
Cinchamidin
Cinchonamin
Cuprein
Chinamin
Conchinamin
Chinin
Chinidin
Hydrochinin
Hydrochinidin
Chairamin
Chairamidin

[1]) Jacob Berzelius, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie. Tübingen 1884. S. 357.

[2]) Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **42**, 310 [1842]; **44**, 279 [1842].

[3]) Vgl. Julius Schmidt, Pflanzenalkaloide. Dieses Handlexikon **5**, 120ff.

Conchairamin
Conchairamidin
Aricin
Cusconin
Concusconin
Homochinin
Diconchinin

und die Strychnosalkaloide mit ihren Hauptvertretern

Strychnin
Brucin.

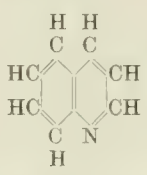
Außerdem werden unter der Klasse der Chinolinalkaloide verschiedene seltenere und noch weniger erforschte Pflanzenbasen behandelt. Es sind hier hauptsächlich die

Curarealkaloide

zu nennen.

In biochemischer Hinsicht ist noch bemerkenswert, daß das Chinolin in indirekte Beziehung zum Eiweiß zu bringen ist. Die bereits von J. Liebig aufgefundene Kynurensäure, die γ-Oxy-β-chinolincarbonsäure, die sich als Stoffwechselprodukt im Harne des Hundes findet, geht aus dem Tryptophan (durch Erweiterung des kondensierten Pyrrolringes zum Pyridinring) hervor (Ellinger). Um auch hier einen Hinweis auf die Beziehung zwischen Eiweißchemie und Alkaloidchemie zu geben, sei erwähnt, daß diese Kynurensäure durch Abspaltung von Kohlensäure zu demselben Produkt führt, zu dem man durch Abbau bzw. durch Oxydation von Alkaloiden gelangt, zu dem Kynuren, dem 4-Oxychinolin.

Konstitution und Nomenklatur: Das Chinolin[1]) steht dem Pyridin in verschiedener Beziehung sehr nahe. Das Chinolin ist ein kondensiertes Ringgebilde, dessen einer Ring einen Benzolkern und dessen anderer einen Pyridinkern darstellt. Nach Körner kommt dem Chinolin folgende dem Naphthalin analog gebildete Formel zu:



In betreff der Bindungen im Pyridinkern des Chinolins sind verschiedene Angaben gemacht worden:

Körnersche Chinolinformel

Diagonalformel (Riedel)

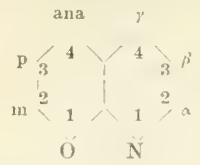
Zentrische Formel (Bamberger)

Die Körnersche Konstitutionsformel wird im allgemeinen als die gültige angenommen.

Bei Bezeichnung der Substitutionsprodukte ist zunächst in Betracht zu ziehen, ob die Substitution im Benzolkern oder im Pyridinkern stattgefunden hat. Im ersten Falle bezeichnet man sie als Bz-, im anderen Falle als Py-Derivate. Die Benzolsubstitutionsprodukte werden einerseits unter Voraussetzung der Abkürzung Bz mit Ortho-, Meta-, Para- und Ana-Derivate benannt. Die Ortho-Stellung befindet sich neben dem beiden Kernen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatom, das dem Stickstoffatom benachbart ist; die Ana-Stellung befindet sich der Ortho-Stellung gegenüber (also in p-Stellung zu derselben). Eine andere Bezeichnungsweise setzt anstatt o-, m-, p- und ana- die Ziffern 1, 2, 3 und 4. Die im Pyridinkern befind-

[1]) Chinolin-Literatur: S. Metzger, Pyridin-Chinolin. Braunschweig 1885. — Arnold Reißert, Das Chinolin und seine Derivate. Braunschweig 1889. — A. Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate (Basen der Chinolinreihe S. 235). Braunschweig 1889—1891. — Amé Pictet, La constitution chimique des alcaloïdes végétaux. Paris 1897. (Deutsch von Wolffenstein). — Wilhelm Königs, Studien über die Alkaloide. München 1880. — Vgl. auch die bekannten Werke über heterocyclische Verbindungen.

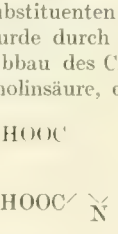
lichen selbständigen Kohlenstoffatome benennt man einerseits mit α, β und γ, andererseits setzt man auch Ziffern 1, 2, 3, 4, indem man die N-Stellung mit 1 bezeichnet:



Einfacher bedient man sich nur der Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, indem man beim Stickstoffatom mit 1 beginnt und dann im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers weiter zählt:

Von Mono-Substitutionsprodukten existieren 7, von Bi-Substitutionsderivaten sind bei gleichen Substituenten 21 und bei ungleichen Substituenten bereits 42 Verbindungen möglich.

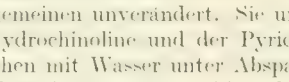
Die Konstitution des Chinolins wurde durch Abbau und durch Synthese (vgl. unter „Bildung" S. 1466) bestätigt. Durch Abbau des Chinolins, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, gelangte man zu der Chinolinsäure, einer Pyridindicarbonsäure:



aus der durch trockne Destillation mit Kalk Pyridin erhalten wurde (vgl. auch unter Oxydation).

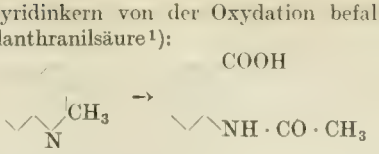
Allgemeines chemisches Verhalten: Chinolin und Chinolinbasen $C_nH_{2n-11}N$ zeigen in verschiedener Beziehung ein gleichartiges Verhalten; andererseits weisen sie aber auch charakteristische Unterschiede auf. Äußerlich zeichnen sie sich durch einen eigenartigen durchdringenden Geruch aus. In chemischer Beziehung besitzen sie allgemein eine große Additionsfähigkeit. Mit zahlreichen Körpern, anorganischer und organischer Natur, liefert Chinolin auf einfache Weise Additionsprodukte. Mit Säuren bildet es als Base normale Salze; die Halogenwasserstoffverbindungen geben mit Metallsalzen Doppelsalze. Durch Einwirkung von Metallsalzen, besonders der Halogensalze der Schwermetalle auf Chinolin, entstehen die sog. Chinolide. Diese leicht erhältlichen Verbindungen zeichnen sich häufig durch charakteristische Eigenschaften (Krystallform, Farbe, Schmelzpunkt) aus, die zur Abscheidung und Identifizierung des Chinolins herangezogen werden können. Die Platindoppelsalze bleiben beim Erhitzen mit Wasser im allgemeinen unverändert. Sie unterscheiden sich dadurch von den entsprechenden Salzen der Hydrochinoline und der Pyridine; die normalen Platinsalze der Pyridinbasen gehen beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure in Platinoverbindungen, wie $C_9H_7NCl_2PtCl_2$, über. (Das Chloroplatinat des Chinolins soll jedoch beim Behandeln mit Wasser auch verändert werden.)

Die Oxydation greift beim Chinolin zunächst den Benzolkern an. So liefert Permanganat die obenerwähnte Pyridindicarbonsäure, die Chinolinsäure. Die Chinolinbasen werden leichter als das Chinolin, schon durch Chromsäure, zu Chinolincarbonsäuren oxydiert; z. B. das α-Methylchinolin, Chinaldin, zur α-Chinolincarbonsäure:



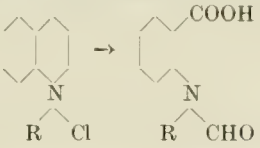
Permanganat führt in diesen Fällen im allgemeinen bereits auch Oxydation des Benzolringes herbei. Bei α-Alkylchinolinen wird aber im Gegensatz zum Chinolin und zu anderen Alkyl-

verbindungen zuerst der Pyridinkern von der Oxydation befallen. Aus α-Methylchinolin z. B. erhält man die Acetylanthranilsäure[1]):

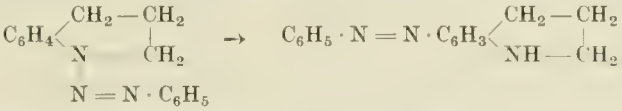


Das α-Phenylchinolin verhält sich ebenso.

Die Beständigkeit des Pyridinringes verschwindet, sobald das Stickstoffatom im Chinolin in ein fünfwertiges übergeführt wird (in Chinolin-N-alkylhalogenverbindungen). In diesem letzteren Falle wird ebenfalls zunächst der Pyridinkern angegriffen. So liefern die Chinolin-Halogenalkylverbindungen substituierte Formylanthranilsäuren, z. B.



Die Reduktion greift beim Chinolin und bei den Chinolinbasen dagegen zunächst im Pyridinkern ein; es entstehen die Tetrahydrochinoline. Erst sehr energische Reduktion führt vom Chinolin zum Dekahydrochinolin. — Die im Pyridinkern hydrierten Tetrahydrochinoline stellen keine eigentlichen Chinolinderivate mehr dar; ihr Verhalten entspricht vielmehr bereits den sekundären fettaromatischen Aminen. Mit Diazoniumsalzen liefern die Tetrahydrochinolinbasen Diazoniumkörper, die sich zu Azoverbindungen umlagern, z. B.:



Das obenerwähnte Verhalten kann zur Unterscheidung von Chinolin und Isochinolin dienen; das Chlorhydrat des Tetrahydroisochinolins liefert nicht die beschriebene Reaktion. Zur Unterscheidung von Chinolin- und Isochinolinverbindungen kann auch das Verhalten der Benzyl-Halenalkylate bzw. der aus diesen Substanzen mit Natronlauge und Benzol erhältlichen Benzal-chinolan-Verbindungen dienen[2]).

Als tertiäre Basen vereinigen sich Chinolin und Chinolinhomologe, wie Pyridin, mit Halogenalkylen zu Additionsprodukten, zu den quaternären Ammoniumverbindungen, den sog. Chinoliniumverbindungen. Die freien Ammoniumbasen werden durch Natronlauge (ebenfalls wie Pyridiniumverbindungen) verändert. Beim Erhitzen von Chinolinhalogenalkylen für sich mit konz. Kalilauge entsteht ein rötlich gefärbtes, dunkles Harz, das sich mit violettroter Farbe auflöst. Ein Gemenge von Halogenalkylen gewisser Chinolinbasen liefert bei gleicher Behandlungsweise dagegen schöne Farbstoffe, die sog. Cyanine, nach welchen diese Reaktion als Cyaninreaktion bezeichnet wird.

Die Chinolin-Halogensubstitutionsprodukte C_9H_6NHal stellen starke Basen dar und gehen mit Halogenalkylen ebenfalls Additionsprodukte unter Bildung quaternärer Basen ein. Das im Pyridinkern in α- und β-Stellung befindliche Halogen zeichnet sich durch großes Reaktionsvermögen (Austauschfähigkeit gegen NH_2, OH usw.) aus, während das im Benzolkern vorhandene Halogen sehr beständig ist.

Spezieller Teil.

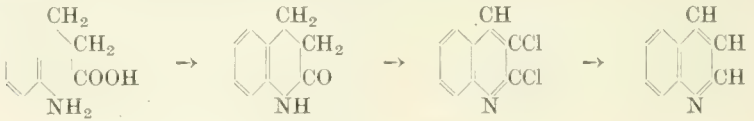
Vorkommen: Im Steinkohlenteer (Teerchinolin)[3]). Im Braunkohlenteer[4]), in der zwischen 235 und 245° destillierenden Fraktion. Im Stuppfett zu 0,003%[5]). Chinolinbasen sind in geringer Menge auch im Knochenöl vorhanden. In Form des Methylchinolins bildet

[1]) O. Doebner u. W. v. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1194 [1886].
[2]) Herm. Decker (u. O. Klauser), Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2499 [1905].
[3]) Otto Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 720 [1883]. — Emil Jacobson u. C. L. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1082 [1883].
[4]) O. Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 106 [1895].
[5]) G. Goldschmidt u. M. v. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **2**, 21 [1881].

es einen Bestandteil des Sekretes der Analdrüsen vom Mephritis mephritica, des amerikanischen Stinktiers[1]). Als Oxychinolincarbonsäure, Kynurensäure[2]), tritt es als tierisches Stoffwechselprodukt (Liebig) auf.

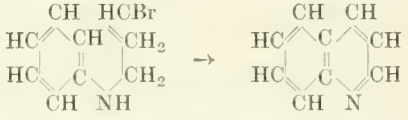
Bildung: Für die Bildung des Chinolins kommen einerseits zahlreiche Synthesen, andererseits der Abbau aus komplizierten Verbindungen in Betracht.

A. Bildung durch Synthese. Im Einklang mit der für das Chinolin von Körner aufgestellten, oben aufgeführten Chinolinformel bilden sich Chinolin und Chinolinbasen aus Benzolderivaten mit 2 sich in Ortho-Stellung zueinander befindlichen Substituenten, von denen der eine eine Amido- oder eine substituierte Amidogruppe sein muß, während der andere aus einer Gruppe mit einem oder mit mehreren Kohlenstoffatomen besteht. Weisen die Substituenten mindestens drei Kohlenstoffatome auf, so kann unter geeigneten Bedingungen (Kondensationsmittel) die Ringschließung ohne weiteres vonstatten gehen. Im anderen Falle muß noch eine geeignete Verbindung mit entsprechender Kohlenstoffkette zur Kondensation herbeigezogen werden. Im Zusammenhang mit dieser Bildungsweise steht die Gewinnung von Chinolin aus einer Benzolverbindung mit einer Amidogruppe und aus einer Verbindung mit mindestens drei Kohlenstoffatomen. — Bildung aus o-Amidohydrozimtsäure: Diese Entstehungsweise des Chinolins ist besonders für seine Konstitution beweisend. Die o-Amidohydrozimtsäure wird über Hydrocarbostyril und Dichlorchinolin (durch Reduktion des letzteren mit Jodwasserstoff) in das Chinolin übergeführt:

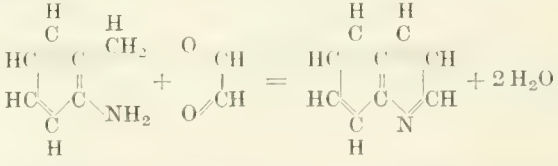


o-Amidohydrozimtsäure — Hydrocarbostyril — Dichlorchinolin — Chinolin

Aus Allylanilin $C_6H_5NH(C_3H_5)$ durch Überleiten derselben über bis zur Rotglut erhitztes Bleioxyd[3]). Durch Behandeln von Bromallylanilin $C_6H_5NHCH_2—CH_2 = CHBr$ mit Bleioxyd:



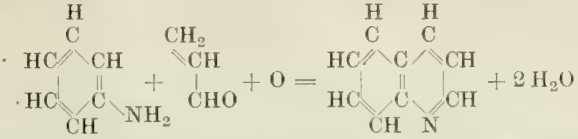
In geringer Menge beim Erhitzen von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf 180 bis 190°[4]), in reichlicherer Ausbeute aus Glycerin, Anilin und Schwefelsäure[5]), in bester Ausbeute aus Nitrobenzol, Anilin und Schwefelsäure[6]). In reichlicher Menge bildet sich Chinolin auch beim Erhitzen von m-Nitrobenzoesäure, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure[7]). Aus 20 g Glyoxal und 50 g o-Toluidin mittels wasserentziehender Mittel, am besten mit 25 g wässeriger Natronlauge (1 : 2), durch ca. $1^1/_2$ stündiges Erhitzen im Ölbade auf 150°[8]).



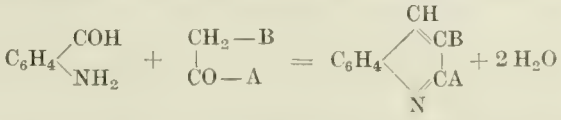
Aus Acroleinanilin durch trockne Destillation in einer Ausbeute von 7%[4]). Bei der in reichlicher Menge vor sich gehenden Bildung des Chinolins beim Erhitzen von 1 T. Anilin,

[1]) J. B. Aldrich u. Walter Jones, Malys Jahresber. d. Tierchemie **27**, 508 [1897].
[2]) Siehe „Kynurensäure". Dieses Handlexikon Bd. I, S. 1340.
[3]) W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 453 [1879].
[4]) W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 911 [1880].
[5]) W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 912 [1880].
[6]) Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **1**, 317 [1880].
[7]) Schlosser u. Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **2**, 535 [1881].
[8]) Victor Kulisch, Monatshefte f. Chemie **15**, 276 [1894].

1 T. Glycerin und $1^1/_2$—2 T. Schwefelsäure auf 180—190° wird als Zwischenprodukt das Acroleinanilin angenommen; durch Schwefelsäure wird dasselbe zu Chinolin oxydiert:



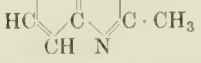
Aus o-Amidobenzaldehyd, wenig Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge bei 40—50° [1]. Analog entstehen Chinolinderivate bei Anwendung anderer Aldehyde und Ketone [2]:



Aus Methylacetanilid durch Schmelzen mit Chlorzink [3]. Chinolin bildet sich ferner (neben anderen Produkten) durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Amidoazobenzol [4].

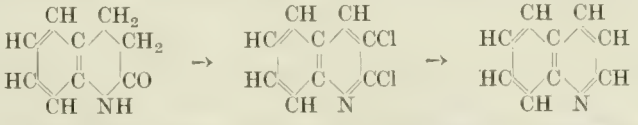
Bildung durch Abbau bzw. aus kondensierten Ringgebilden. Für eine andere Art von Bildungsweisen des Chinolins kommen Verbindungen in Betracht, die bereits kondensierte Ringgebilde darstellen. Für den Abbau von kompliziert gebauten Verbindungen zu Chinolin bzw. Chinolinbasen spielen die Pflanzenalkaloide eine wichtige Rolle.

In reichlicher Ausbeute bei der trocknen Destillation eines Gemisches von Aniluvitoninsäure (2-Methylchinolin-4-carbonsäure)



und Natronkalk [5].

Aus Dichlorchinolin [6] [7] mittels Reduktion, am besten mit Jodwasserstoff durch 6 bis 8stündiges Erhitzen im Rohr auf 240°. Aus Hydrocarbostyril [6], ebenfalls über das Dichlorchinolin, das aus dem ersteren durch Behandeln mit Chlorphosphor gebildet wird:

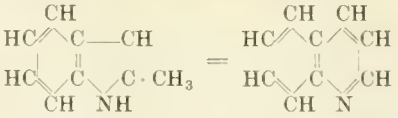


Aus Tetrahydrochinolin durch Erhitzen mit Jod in alkoholischer Lösung [8]. Mittels Reduktion aus Oxychinolinen [9]. Ganz allgemein bildet sich Chinolin aus Chinolincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk. Aus Kynurensäure [10].

Chinolin erhält man neben Homologen aus verschiedenen Pflanzenalkaloiden (vor allem aus Chinaalkaloiden) [11], besonders vorteilhaft aus Cinchonin durch Schmelzen mit Ätz-

[1] P. Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2574 [1882].
[2] P. Friedländer u. C. F. Gohring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1833 [1883].
[3] Amé Pictet u. J. Fert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1903 [1890].
[4] Eugen Lellmann u. W. Lippert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2623 [1891].
[5] C. Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2165 [1880].
[6] A. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1320 [1879].
[7] Rügheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 736 [1884]; **18**, 2975 [1885].
[8] E. Schmidt, Archiv d. Pharmazie **237**, 563 [1899].
[9] Amé Pictet, Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. Deutsch von Dr. Richard Wolffenstein. Berlin 1891. S. 56.
[10] Kretschy, Monatshefte f. Chemie **2**, 80 [1881].
[11] Vgl. hierzu Ezio Comanducci, Die Konstitution der Chinaalkaloide. Sammlung chemisch-technischer Vorträge. Bd. **16**. Stuttgart 1911.

kali (das Chinchonin wird nach und nach zugesetzt)[1]). Wird Chinchonin mit Kali und Kupferoxyd erhitzt, so entsteht nur Chinolin[2]). Bildung aus einer aus einem 6- und einem 5-Ring bestehenden Verbindung, dem α-Methylindol, mittels Durchleitens durch ein glühendes Rohr[3]):



Aus 60 g α-Methylindol wurden 10,5 g oder 17% reines Chinolin erhalten.

Darstellung: Nach der Skraupschen Synthese[4]): 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin werden mit 100 g englischer Schwefelsäure vermischt und am Rückflußkühler 2—3 Stunden erhitzt — zunächst sehr vorsichtig, um eine zu stürmische Reaktion zu verhindern (vgl. weiter unten). Dann wird mit viel Wasser verdünnt, zur Entfernung des Nitrobenzols Dampf durch die Flüssigkeit geleitet, hierauf wird der Rückstand mit Alkali übersättigt und das Chinolin durch Wasserdampf übergetrieben. Das übergegangene Chinolin wird vom Wasser abgezogen oder auch mit Äther ausgezogen. Die Ausbeute an Rohchinolin beträgt 60% der Theorie. (Das rohe Chinolin siedet zunächst bei 225—230°; nach zweimaliger Wiederholung der Destillation geht es bei 227—228° über.) Das sorgfältig mit Ätzkali getrocknete Öl wird nun gereinigt und fraktioniert.

Man reinigt vorteilhaft über das saure Sulfat. Es wird zu diesem Zwecke in etwa der 6fachen Menge Alkohol gelöst und dann mit der für die Bildung des sauren Sulfates erforderlichen Menge konz. Schwefelsäure versetzt. Vom Sulfat wird abfiltriert, dasselbe mit Alkohol gewaschen und darauf mit Ätzkali die reine Base abgeschieden.

Um die bei obiger Darstellungsweise anfangs stürmisch vor sich gehende Reaktion zu verhindern, kann man vorteilhaft so verfahren, daß man zunächst das Nitrobenzol allein im Kolben am Rückflußkühler erhitzt und dazu dann langsam durch einen Tropftrichter eine auf dem Wasserbad vorerwärmte Mischung von Glycerin, Anilin und Schwefelsäure tropfen läßt. Nachdem die Mischung zugesetzt ist, wird noch 2 Stunden zum schwachen Sieden, bei einer Temperatur von ca. 140°, erhitzt[5]). — Als praktische Gefäße zum Ausführen der beschriebenen Reaktion sind emaillierte Eisenkessel oder auch Glas zu verwenden.

Zur Verbesserung der Skraupschen Synthese schlug Knueppel[6]) vor, für die Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten an Stelle des Nitrobenzols Arsensäure als Oxydationsmittel zu verwenden. Demnach gestaltet sich die Darstellung des Chinolins wie folgt: 76 g Arsensäure, 145 g konz. Schwefelsäure, 155 g Glycerin und 50 g Anilin werden am Rückflußkühler im Sandbade zunächst bis zum Eintritt der Reaktion langsam erhitzt, dann ca. $2^1/_2$ Stunden im Sieden gehalten, hierauf wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Chinolin nebst etwas unangegriffenem Anilin mit Wasserdampf überdestilliert. Dem Destillat wird Salzsäure und dann Natriumnitrit zugesetzt, bis auch beim Umschütteln kein Geruch nach salpetriger Säure mehr zu bemerken ist. Hierauf wird gekocht, bis das Diazobenzolchlorid zerstört ist. Nach Übersättigen mit Natronlauge wird das Chinolin mit Wasserdampf übergetrieben und aus der wasserigen Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Ausbeute 46 g. (Nach Skraup werden aus 50 g Anilin unter Verwendung von 32 g Nitrobenzol 55 g Chinolin erhalten.) Die Skraupsche Chinolinsynthese kann vorteilhaft auch unter Zusatz von Kupfer-, Eisensalzen usw. zu Anilin, Nitrobenzol, Schwefelsäure und Glycerin ausgeführt werden; die Ausbeute wird dadurch erhöht[7]). Endlich sind auch Versuche unter Weglassung des Nitrobenzols und unter Anwendung von Oxyden und Salzen der seltenen Erden (von Oxyden bzw. Sulfaten aus Cerium oxalicum technicum) vorgenommen worden; sie ergaben jedoch eine geringere Ausbeute an Chinolin[7]).

Nachweis und Bestimmung: Zum Nachweis des Chinolins eignen sich verschiedene Fällungsreaktionen[8]) (vgl. dieselben S. 1472) und die Bildung charakteristischer Salze bzw.

[1]) Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 279 [1842].
[2]) Wischnegradsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2318 [1880].
[3]) Amé Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1946 [1905.]
[4]) Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **2**, 141 [1881].
[5]) J. Walter, Journ. f. prakt. Chem. [2] **49**, 549 [1894].
[6]) Chr. A. Knueppel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 704 [1896].
[7]) B. M. Margosches, Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 129 [1904].
[8]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1771 [1881].

Doppelverbindungen (vgl. S. 1472). Äußerst empfindliche Reaktionen sind: Die Fällung mittels Jodjodkaliumlösung, wodurch ein rotbrauner, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag erzeugt wird. Reaktionsgrenze 1 : 25000 [1]). Von gleicher Empfindlichkeit ist die Reaktion mit Phosphormolybdänsäure (10 T. phosphormolybdänsaures Natron in 100 T. Wasser werden mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt), die in einer mit Salpetersäure oder Salzsäure versetzten Chinolinsalzlösung einen gelblichweißen Niederschlag hervorruft, der sich in Ammoniak farblos löst [1]). Zur Abscheidung und Bestimmung dient besonders das sich als orangegelber Niederschlag ausscheidende salzsaure Chinolinplatinchlorid, das aus verdünnter Salzsäure in Nadeln krystallisiert; das wasserhaltige Salz $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2\,H_2O$ enthält 28,0% Pt, das bei 105—110 getrocknete wasserfreie Salz 29,17% Pt [2]).

Physiologische Eigenschaften: Chinolinwirkung. Chinolin besitzt ähnliche physiologische Eigenschaften wie das Chinin [3]). Wirkt antipyretisch [3]) [4]). Versuche mit salzsaurer Chinolinlösung: Unter die Rückenhaut eines Kaninchens gespritzt (0,24 g Salz für 1,5 kg Tier) oder subcutan einverleibt, wurde Temperaturerniedrigung bis 1,5° hervorgerufen; nach wenigen Stunden stieg die Temperatur wieder an. Dosis von 0,36 g Salz rief bedrohliche Erscheinungen hervor; konvulsivisches Zittern der hinteren Extremitäten, mühsames Atmen. — Versuche mit Chinolintartrat [5]) an Fröschen und an Kaninchen: 0,3 g des Tartrats verursachten am Kaninchen nach subcutaner Einverleibung bereits Verlangsamung der Respiration und gewöhnlich bemerkenswerten Temperaturfall. 2,5 mg riefen bereits merkliche Wirkung hervor; Herz und motorische Nerven werden erst nach größeren Dosen beeinflußt [6]).

Chinolin wird in Dosen von 1—2 g pro die vom Menschen vertragen. Es ist im Harn nicht mehr nachzuweisen [7]). In größeren Dosen ruft es Kollaps hervor und häufig Erbrechen [8]). Chinolin ist ein starkes Protoplasmagift; es führt zu zentraler Lähmung und setzt die Leistungsfähigkeit der motorischen Nerven stark herab und besitzt (ebenso wie das Pyridin) blutschädigende Eigenschaften. Wird in den Chinolinring Schwefel eingeführt, unter Bildung eines Thiochinanthrens (vgl. dasselbe S. 1482), so entsteht ein nicht giftiger Körper [9]).

Verhalten im Organismus. Ausscheidungsform: Nach Chinolineingabe läßt sich im Harn kein freies Chinolin mehr nachweisen [10]). Nach L. Brieger [11]) zeigt der menschliche Harn nach Chinolineinverleibung (Chinolintartrat) eine Substanz, die mit Bromwasser einen flockigen Niederschlag gibt. Aus dem Harn läßt sich nach Kochen mit Salzsäure durch Äther ein prachtvoller roter Farbstoff ausschütteln, der durch Benzol und Eisessig von den übrigen Harnfarbstoffen getrennt werden kann. — Nach G. Wittigschlager [12]) [13]) läßt sich aus dem alkalisch gemachten (Chinolin-) Harn durch Wasserdampfdestillation und Extraktion des Destillates mit Äther eine honigartige, riechende, krystallisierbare basische Substanz gewinnen.

Der Harn von Kaninchen nach Eingabe von Chinolin (als Salz mittels Schlundsonde oder subcutan) gibt auf direkten Zusatz von Ammoniak keine Farbenveränderung. Eine charakteristische Farbenreaktion [13]) tritt ein, wenn der Harn zunächst mit konz. Salzsäure (1 T. auf 2—3 T. Harn) gekocht wird, bis Dunkelfärbung stattfindet und darauf mit Ammoniak im Überschuß versetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich dann von der Oberfläche aus erst gelbgrün und später blaugrün; allmählich bildet sich ein dunkler Niederschlag und nach eintägigem Stehen ist die grüne Färbung meist verschwunden. Chloroform nimmt das grüne Produkt zum Teil auf. — Die Farbenreaktion wird schöner erhalten, wenn das dieselbe be-

---

[1]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1771 [1881].
[2]) Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **2**, 145 [1881].
[3]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 178 [1881].
[4]) A. Krakau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2319 [1880].
[5]) Ralph Stoekman, Journ. of Physiol. **15**, 245 [1894].
[6]) Zur physiologischen Wirkung des Chinolins vgl. auch A. Biach u. G. Loimann, Virchows Archiv **86**, 456.
[7]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1769 [1881].
[8]) Hermann Führer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 27 [1906]. — Vgl. auch die dort angeführte Literaturzusammenstellung.
[9]) A. Edinger u. G. Treupel, Therap. Monatshefte **12**, 422 [1898].
[10]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1773 [1881].
[11]) L. Brieger, Zeitschr. f. klin. Medizin **4**, 296 [1882]. — Vgl. auch Hermann Führer, a. a. O.
[12]) G. Wittigschlager, Inaug.-Diss. Erlangen 1890.
[13]) Hermann Führer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 27 [1906].

dingende Produkt erst in reinerer Form dargestellt wird (durch sachgemäßes Ausäthern). Die Farbreaktion zeigt auch der Harn vom Menschen und vom Hunde nach Chinolingenuß. Das Harnprodukt, das in der salzsauren Lösung mittels Ammoniaks die Grünfärbung hervorruft, erwies sich als 5,6-Chinolinchinon[1][2]). In dem frischen Harn ist dieses Chinon noch nicht enthalten. Es ist anzunehmen, daß es in reduzierter Form als 5, 6-Dioxychinolin, mit Schwefelsäure oder Glucuronsäure gepaart, durch die Nieren ausgeschieden wird. Durch Kochen mit Salzsäure wird die gepaarte Verbindung zerlegt und zu dem Chinonkörper oxydiert. Im Chinolinharn wurde auch eine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäure nachgewiesen[1]). Außerdem werden im Chinolinharn noch andere vom Chinolin abhängige Produkte angenommen[1]). Nach E. Rost findet sich Chinolin im Harn wahrscheinlich in Form einer mit Schwefelsäure gepaarten Verbindung. Donath[3]) vermutete, daß es in oxydierter Form, als eine Pyridincarbonsäure in den Harn übergehe.

Chinolin ist nur ein unsicheres Entfieberungsmittel[4]).

Chinolin wirkt stark antiseptisch und anticymotisch[5]). Die Harnsäuregärung wird auf Zusatz von Chinolinchlorhydrat noch bei einer Verdünnung von 0,2 g auf 100 cm vollständig gehemmt. Milchsäuregärung wird ebenfalls stark gehemmt. Fäulnis von Blut war noch nach 28 Tagen, von Leim nach 57 Tagen verhindert geblieben. — Läßt man frisches Blut in das gleiche Volumen einer 2proz. Chinolinlösung fließen, so findet keine Gerinnung statt. Verzögert die Gerinnung der Milch. Mit Eiweißlösung erzeugt Chinolin eine bei tieferer Temperatur stattfindende Koagulation. Chinolindämpfe töten Stechmücken in sehr kurzer Zeit[6]).

Chinolinderivate finden bei Wundbehandlung Anwendung[4]). Chinolin (-Chlorhydrat), das im allgemeinen energisches Bakteriengift darstellt, ist gegen Hefezellen auffallend unwirksam; in 5proz. Lösung hemmt es die alkoholische Gärung nicht (Chinin in 2proz. Lösung ebenfalls nicht)[7]).

Versuche über die therapeutische Wirksamkeit des Chinolins[8]). Zur ärztlichen Anwendung des Chinolins[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tertiäre Base. Farblose Flüssigkeit von bitterem Geschmack[10]). Flüchtig. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 239° (oder 238°). Siedepunkt (korr.) bei 746,8 mm, bezogen auf Wasser von 0°[11]):

von synthetisch dargestelltem Chinolin	aus Chinchoninsäure dargestelltem Chinolin
237,1°	236,6°
Spez. Gewichte: 1,1081 bei 0°	1,1088
Spez. Gewichte: 1,0947 bei 20°	1,0949
Spez. Gewichte: 1,0699 bei 50°	1,0716

Dichte bei 31° 1,0851, bei 55,2° 1,0651, bei 152,2° 0,9870[12]). (Die beiden Präparate zeigten auch in ihrem übrigen Verhalten Übereinstimmung.)

Siedep.[13]) 240,37—241,33° (korr.), bei 750,1 mm b; unkorr. 234—235°. Siedepunktsbestimmungen bei verschiedenem Druck[14]):

[1]) Hermann Führer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 27 [1906].
[2]) J. Mathëus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1887 [1888].
[3]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1773 [1881].
[4]) Hermann Führer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **55**, 27 [1906]. — Vgl. auch die dort angeführte Literaturzusammenstellung.
[5]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 178 [1881].
[6]) Trillat u. J. Legendre, Bulletin de l'Assoc. d. Chimistes d. Sucr. et Dist. **26**, 574 [1909]; Chem. Centralbl. **1909** (I), 1253.
[7]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1769, [1881].
[8]) R. v. Jaksch, Prager med. Wochenschr. **1881**.
[9]) J. Donath, Prager med. Wochenschr. **1881**.
[10]) Bromeis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 132 [1844].
[11]) Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **2**, 144 [1881].
[12]) Jules Bolle u. Philippe A. Guye, Journ. de Chim. et de Phys. **3**, 38 [1905]; Chem. Centralbl. **1905** (I), 868.
[13]) Kretschy, Monatshefte f. Chemie **2**, 80 [1881].
[14]) Georg W. A. Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Leipzig 1885. S. 94.

Druck in mm	Siedepunkt
9,20	104,8°
15,88	113,3°
20,18	118,2°
40,54	132,0°
57,0	139,3°
87,0	147,9°

Siedepunkte bei verschiedenem Drucke vgl. auch bei Young[1]). Neutralisationswärme[2]): 1 Mol. = 125 g (flüssiges) Chinolin mit einem Überschuß Salzsäure: -6,8 Cal. Brechungsvermögen[3]). Oberflächenspannung[4])[5]). Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen (Messungen in freier Luft)[6]). Molekulare Verbrennungswärme: 1122,3 Cal. bei konstantem Volumen, 1123,0 Cal. bei konstantem Druck[7]). Chinolin erstarrt in einer Kältemischung von Äther und fester Kohlensäure[8]). In 16,6 T. Wasser löslich. Im Dunkeln ist Chinolin lange Zeit ungefärbt haltbar; nach sehr langem Stehen bilden sich Zersetzungsprodukte[9]). Zieht an der Luft leicht Wasser an unter Bildung eines Hydrates (vgl. Derivate), verbindet sich dabei anscheinend auch mit Kohlensäure.

Chinolin sowie die tertiären Basen Pyridin und α-Picolin erwiesen sich in flüssigem SO_2, $AsCl_3$, SO_2Cl_2 und $POCl_3$ als relativ gute Elektrolyte (abnorme Elektrolyte)[10]). Mit H_2S gibt Chinolin gut leitende Lösung[11]). Messung der elektrischen Leitfähigkeit[12]). Dielektrizitätskonstante von Chinolin[13]). Binäre Elektrolyte (Salze) zeigen in Chinolin deutliche Dissoziation; ternäre Salze sind praktisch undissoziiert[12]).

Chinolin vermag verschiedene anorganische Salze zu lösen, z. B.: KJ, HgJ_2, CdJ_2, $HgCl_2$[12]). Es gibt mit $CuBr_2$ (wasserfrei) und $FeCl_3$ (wasserfrei) gelbe Lösungen, mit $CoBr_2$ (wasserfrei) blaue Lösung mit einer grünlichen Nuance[12]). Chinolin und rauchende Salpetersäure reagieren heftig unter Bildung einer prächtig krystallinischen Masse[14]). In alkalischer Lösung wird Chinolin durch Kaliumpermanganat leicht zu Kohlensäure, Ammoniak, Oxalsäure und Chinolinsäure $C_7H_5NO_4$ (Schmelzp. 228—230° nach vorheriger Bräunung) oxydiert[15]). CS_2 wirkt nur sehr schwer oder gar nicht auf Chinolin ein; beim Erhitzen im Rohr bis auf 250° tritt Geruch nach H_2S auf. Werden Chinolin und Schwefel auf über 200° erhitzt, so findet lebhafte Einwirkung statt. Es bilden sich H_2S und aus dem Chinolin eine voluminöse kupferbraune Masse[16]). Mit Natrium- und auch mit Kaliumbisulfit bildet Chinolin in Wasser sehr leicht lösliche krystallinische Verbindungen, die sich bei 60—70° unter Trübung und Abscheidung von Chinolin zersetzen[17]). Äquimolekulare Mengen von Dibrompseudocumenolbromid und Chinolin in Benzollösung liefern ein Kondensationsprodukt in Form eines gelben Niederschlages. Das Produkt schmilzt bei 226°; es ist in Benzol, Ligroin, Aceton und Essigester unlöslich und schwer löslich in heißem Alkohol[18]). Chinolin gibt mit Brom, beide Körper in CS_2 gelöst, beim Abdampfen der Lösung glänzende Krystalle; es entstehen bromwasserstoffsaures Chinolin, ein Harz und das krystallisierte Tetrabromchinolin $C_9H_3Br_4N$

---

[1]) S. Young, Journ. Chem. Soc. **55**, 483 [1889].
[2]) H. Colson, Annales de Chim. et de Phys. VI, **19**, 411 [1890].
[3]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 218—219 [1895].
[4]) Jules Bolle u. Philippe A. Guye, Journ. de Chim. et de Phys. **3**, 38 [1905]; Chem. Centralbl. **1905** (I), 868.
[5]) Paul Dutoit u. Louis Friderich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 327 [1900].
[6]) Th. Renard u. Ph. A. Guye, Journ. de Chim. et de Phys. **5**, 81 [1907].
[7]) Marc. Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 964 [1898].
[8]) Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. A. a. O., S. 248.
[9]) Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **2**, 144 [1881].
[10]) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **43**, 385 [1902].
[11]) Jam. Wallace Walker, Douglas, Mc Intosh u. Ebénezer Archibald, Journ. Chem. Soc. **85**, 1098 [1904].
[12]) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 181 [1906].
[13]) Joseph H. Mathews, Journ. of physical. Chemistry **9**, 641 [1905]; Chem. Centralbl. **1906** (I), 224.
[14]) Grev. Williams, Journ. Chem. Soc. **69**, 358 [1856].
[15]) S. Hoogewerff u. W. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 107 [1882].
[16]) Ad. Claus u. E. Istel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 824 [1882].
[17]) H. Brunck u. C. Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1785 [1882].
[18]) K. Auwers u. H. A. Senter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1122 [1896].

vgl. dasselbe unter Derivaten S. 1478)[1]). Wird Chinolin bei schwacher Rotglut durch ein eisernes Rohr geleitet, so entsteht neben Benzol ein Dichinolin $C_9H_{12}N_2$, das Dichinolylin. Es krystallisiert aus Alkohol in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 191°[2]). Beim Überleiten der Chinolindämpfe mit Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 260—280° bildet sich Methylketol[3]). — Chinolin und Chloroform wirken erst beim Erhitzen im Rohr auf über 300° ein (unter Bildung von chlorwasserstoffsaurem Chinolin und eines nichtkrystallisierbaren Chlorids)[4]). Jodoform und Chinolin in molekularer Menge, in ätherischer Lösung gemischt, scheiden schon nach ca. 1 Stunde Methantrichinoiljodhydrat in großen, farblosen, durchsichtigen Nadeln ab[4]). Chinolin erzeugt mit Bleinitratlösung glänzende Blättchen eines basischen Salzes. Aus Aluminiumchloridlösung fällt Chinolin Aluminiumhydroxyd aus[5]).

Chinolinreaktionen, die auch zur Prüfung auf Reinheit des Präparates und zum Nachweis in Exkrementen usw. dienen können[6]): Chinolinsalz in wässeriger Lösung wird durch Kalilauge milchigweiß gefällt. Die Fällung löst sich nur schwierig in einem Überschuß von Kalilauge, leicht in Äther, Benzin, starkem Weingeist, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Amylalkohol. Kohlensaures Natron erzeugt ebenfalls weiße Fällung unter Entwicklung von Kohlensäure; im Überschuß unlöslich. Ammoniak ruft, ähnlich dem kohlensauren Ammon, auch eine weiße Fällung hervor; im Überschuß löslich. Jodjodkalium (7 T. KJ, 5 T. Jod in 100 T. H_2O) erzeugt einen rotbraunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Reaktionsgrenze 1 : 25 000. Eine mit Salpetersäure oder Salzsäure versetzte Chinolinsalzlösung gibt mit Phosphormolybdänsäure (10 T. phosphormolybdänsaures Natron in 100 T. H_2O werden mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt) einen gelblichweißen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht farblos auflöst. Reaktionsgrenze 1 : 25 000. Pikrinsäure (1 T. in 100 T. Wasser) erzeugt einen gelben, amorphen Niederschlag, der in Kalilauge leicht mit rotlichgelber Farbe löslich ist. Löslich in Alkohol, schwieriger in Salzsäure. Reaktionsgrenze 1 : 17 000. Mit Quecksilberchlorid (5 T. in 100 T. Wasser): Weißer, flockiger, sich rasch absetzender Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen Krystallnädelchen. Leicht löslich in Salzsäure, schwieriger in Essigsäure. Reaktionsgrenze 1 : 5000. Eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid (5 T. KJ, 1,4 T. Quecksilberchlorid in 100 T. Wasser) ruft einen gelblichweißen, amorphen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Salzsäure in zarte, bernsteingelbe Krystallnadeln übergeht (charakteristisch). Reaktionsgrenze 1 : 3500. (Betreffs der Grenzbestimmungen der letzten fünf, sehr empfindlichen Reaktionen auf Chinolin ist darauf hinzuweisen, daß auch die Menge des zugesetzten Reagens von ausschlaggebender Bedeutung ist.)[7]) Ferrocyankalium färbt Chinolinsalzlösung rotlich; Zusatz von Mineralsäure — nicht Essigsäure — fällt rötlichgelben, zunächst amorphen, später krystallinisch werdenden Niederschlag. Reaktionsgrenze 1 : 1000. Salzsaures Ferridcyankalium erzeugt in konz. Chinolinlösungen schöne Kryställchen. Auf vorsichtigen Zusatz von Kaliumbichromat entstehen zierliche, dendritische Krystalle, die in überschüssigem Reagens löslich sind. Gerbsäure, Eisenchlorid fällen Chinolin nicht. Konz. Salpetersäure, konz. Schwefelsäure — letztere sowohl allein als auch auf Zusatz von Oxydationsmitteln — rufen mit dem trocknen Alkaloidsalz keine Farbenerscheinung hervor. (Chinolin-Harn gibt nach dem Kochen mit Salzsäure beim Schütteln mit Ammoniak eine grüne Färbung.)[8])

Salze: Das Chinolin bildet als Base mit Säuren normale Salze und ferner mit zahlreichen Metallsalzen Doppelsalze.

Chinolinsalze mit anorganischen Säuren: Salzsaures Chinolin. Wird in wasserhaltiges oder wasserfreies Chinolin Salzsäuregas eingeleitet, so findet bald, nach Kühlen, Abscheidung einer weißen Krystallmasse statt, die bei weiterem Einleiten von Salzsäure flüssig wird und beim Abkühlen strahlenartige, bereits an der Luft zerfließliche Krystalle bildet. Das im allgemeinen, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aus alkoholischer oder ätherischer oder wasseriger Lösung erhaltliche Salz hat die Zusammensetzung $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 H_2O$. Farblose, derbe Prismen, leicht zerfließlich. Schmelzp. 94°. Dieses Produkt behält

[1]) Ad. Claus u. E. Istel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 820 [1882].
[2]) O. W. Fischer, Monatshefte f. Chemie **5**, 415 [1884].
[3]) M. Padoa u. A. Carughi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma V, **15** (II), 113 [1906]; Chem. Centralbl. **1906** (I), 1011.
[4]) O. Rhoussopoulos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 202 [1883].
[5]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 440 [1890].
[6]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1771 [1881].
[7]) Jul. Donath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1772 [1881].
[8]) H. Führer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2713 [1905].

das Wasser auch beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd. Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° geht es in das wasserfreie Salz über. — Aus Chinolin mit überschüssiger trockner Salzsäure wurde ein krystallinisches Chinolinbishydrochlorid $[C_9H_7NH][Cl_2H]$ erhalten. Erstarrungspunkt 46,7° (unkorr.)[1]. — Das Chinolinchlorhydrat $C_9H_7N \cdot HCl$ schmilzt bei 134°[2]. — Durch Einleiten von überschüssigem, sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas in eine abgekühlte ätherische Lösung von Chinolin entsteht eine lose Verbindung von $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 + HCl$, Schmelzp. 82°[2].

Das Chinolinchlorhydrat ist ein ausgezeichnetes Mittel, um aus Alkoholen Äther zu bilden. Zu diesem Zwecke ist einfach das Chlorhydrat mit den betreffenden Alkoholen zu erhitzen. (Darstellung des Propyläthers usw.)[3])

Chinolinbromhydrat. Basisches Chinolinbromhydrat $(C_9H_7N)_2HBr \cdot 2\,H_2O$, Schmelzp. 41°. Wird bereits durch Wasser zersetzt[1]. — Chinolinbishydrobromid $[C_9H_7N \cdot H][Br_2H]$[1]). Chinolinjodhydrat $C_9H_7N \cdot HJ$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 135°. — Chinolinnitrat $C_9H_7N \cdot HNO_3$[5]). Entsteht beim Abdampfen der Lösung von Chinolin mit etwas überschüssiger verdünnter Salpetersäure im Wasserbade als teigige Masse. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln. Mit rauchender Salpetersäure tritt heftige Reaktion ein. — Chinolinsulfat Löslich in abs. Alkohol. — Zweifach chromsaures Chinolin $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Wird erhalten aus Chinolin mit überschüssiger Chromsäure. Krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden gelben Nadeln, die beim Glühen heftig verpuffen. In kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzp. 164—167°. — Monochinolinphosphat $C_9H_7N \cdot H_3PO_4$[6]). Orthophosphorsäure wird mit viel Chinolin erhitzt. Die nach dem Erkalten erhaltene durchsichtige, gummiartige Masse wird mit Alkohol gekocht. Das Filtrat scheidet farblose, zarte Nadeln des Phosphates aus. Der Rückstand stellt ebenfalls das primäre Phosphat dar. Leicht löslich in Wasser. — Ferrocyanwasserstoffsaures Chinolin und ferricyanwasserstoffsaures Chinolinsalz vgl. unten S. 1474 und 1475.

Chinolinsalze mit organischen Säuren: Zweifach oxalsaures Chinolin[7]) $C_9H_7N \cdot C_2H_2O_4$. Krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln; bei 100° entweicht bereits Chinolin. — Chinolintartrat[3]) $3\,C_9H_7N \cdot 4\,C_4H_6O_6$. Rhombische Nadeln, die unscharf gegen 125° schmelzen. — Salicylsaures Chinolin[8]) $C_9H_7N \cdot C_7H_6O_3$. Rötlichgraues Pulver. — Chinolinpikrat[9]). Feine, glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp. 201—202° oder 203°[10])[11]).

Chinolindoppelverbindungen mit Metallsalzen: **Metallchinolide und Chinolindoppelsalze.** Das Chinolin bildet mit zahlreichen Metallsalzen, besonders mit den Halogensalzen der Schwermetalle, Doppelverbindungen, sog. Metallchinolide. Sie entstehen durch Zusatz von Chinolin zu der entsprechenden Metallsalzlösung und scheiden sich meist, vor allem nach einigem Stehen, im krystallisierten Zustande aus. Durch Behandeln der Metallchinolide mit Säuren (Halogenwasserstoffsäure) können die Chinolindoppelsalze erhalten werden; sie entstehen auch auf einfache Weise durch Einwirkung von Chinolinchlorhydrat (Halogenhydrat) auf das Metallsalz. Alle Chinolinsalze besitzen den charakteristischen Geruch des Chinolins, und zwar die Chinolide mehr als die Doppelsalze. Sie sind luftbeständig. Zum Teil werden sie von Säuren, zum Teil auch schon durch Wasser zersetzt[12]).

Zinksalze: Zinkochinolinchlorhydrat $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2$. Scheidet sich als weißer krystallinischer Niederschlag beim Schütteln von Chinolin mit Chlorzinklösung ab; krystallisiert aus heißem Wasser in gipsähnlichen Säulen. Leicht löslich in Salzsäure unter Bildung von salzsaurem Chinolinzinkchlorid $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$. Dieses Doppelsalz scheidet sich in farblosen Nadeln ab, die sich am Lichte rötlich färben. — Analog dem Chlorzink reagieren

[1]) F. Kaufler u. E. Kunz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 385 [1909].
[2]) Oskar Eckstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2135 [1906].
[3]) Th. van Howe, Bulletin de la Soc. roy. de Belg. **1906**, 650.
[4]) Louis Dubreuil, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 870 [1905].
[5]) Grev. Williams, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 355 [1856].
[6]) P. N. Raikow u. P. Schtarbanow, Chem.-Ztg. **25**, 280 [1901].
[7]) Grev. Williams, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 355 [1856].
[8]) Friese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2805 [1881].
[9]) Eugen Lellmann u. Hermann Alt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 323 [1887].
[10]) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 37 [1843].
[11]) E. Schmidt, Archiv d. Pharmazie **237**, 563 [1899].
[12]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 431 [1890]. — Hugo Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 112 [1864].

Jodzink und die Cadmiumsalze[1]). — Zinkbromidchinolin[2]) $ZnBr_2 \cdot 2\,C_9H_7N$. Leichtes, flockiges Pulver. Löslich in Wasser und in Alkohol. — Zinkjodidchinolin[2]) $ZnJ_2 \cdot 2\,C_9H_7N$. Wird aus Zinkjodid und Chinolin als weißes Pulver erhalten. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, schwerer löslich als die Bromidverbindung. In heißem Wasser unter Zersetzung löslich. Färbt sich am Licht gelb. — Cuprochinolide. Von Kupfersalzen wird Chinolin als blaugrünes Krystallpulver gefällt.

Wismutchlorid und Chinolin vereinigen sich erst bei höherer Temperatur. Mit Salzsäure entsteht ein Doppelsalz, das auch aus Wismutchlorid und salzsaurem Chinolin gebildet wird. In Wasser wenig löslich; aus heißer verdünnter Salzsäure krystallisiert es in rhombischen Prismen.

Chinolinantimonchlorür. 3 Äquivalente Chinolin lösen 1 Äquivalent trocknes Antimonchlorür auf. Aus gleichen Äquivalenten entsteht eine krystallinische Verbindung. Mit Salzsäure entsteht ein Doppelsalz, das aus heißer verdünnter Salzsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert.

Arsenchlorür und Chinolin geben eine feste Verbindung, die mit Salzsäure ein weißes, krystallinisches Doppelsalz bildet; dasselbe ist leicht löslich in Salzsäure.

Zinnsalze: Zinnchlorür und Chinolin geben eine weiße Krystallmasse, die mit heißer Salzsäure behandelt, beim Erkalten lange glänzende Nadeln des Doppelsalzes, die öfters sphärische Gruppen bilden, abscheidet. Aus verdünnter Salpetersalzsäure krystallisiert es mit 1 Mol. H_2O. Beim Trocknen über Schwefelsäure wird das Doppelsalz wasserfrei erhalten; bei 100° entweicht bereits etwas Chinolin[3]). In alkoholischer Lösung von Zinnchlorür fällt Chinolin einen dicken, weißen, amorphen Niederschlag von nicht konstanter Zusammensetzung. Leicht löslich in verdünnten Säuren. Die salzsaure Lösung scheidet nach einigen Tagen das Doppelsalz $SnCl_2 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$ in langen, dünnen Nadeln ab. Dasselbe Produkt wird aus konzentrierten Lösungen von Zinnchlorür mittels Chinolins als krystallinischer Niederschlag erhalten[4]). $SnCl_4 \cdot 2\,(C_9H_7N \cdot HCl)$. Wird auf analoge Weise mittels Zinntetrachlorides gewonnen[4]). Feines, weißes Pulver. Scheidet sich aus Säuren, in denen es leicht löslich ist, in langen glänzenden Nadeln ab.

Cadmiumsalze[5]): Cadmiumchloridchinolin $CdCl_2 \cdot C_9H_7N$. Chinolin fällt in wässeriger oder alkoholischer Cadmiumchloridlösung einen dicken weißen Niederschlag von $CdCl_2 \cdot C_9H_7N$. Wenig löslich in Wasser und in Alkohol. Gibt mit verdünnten Säuren Doppelsalze. Mit Salzsäure: $CdCl_2 \cdot C_9H_7N \cdot HCl + H_2O_4$, das sich aus nicht zu konzentrierter Lösung in weißen Nadeln abscheidet[6]). — Cadmiumbromidchinolin $CdBr_2 \cdot C_9H_7N$. Scheidet sich aus heißem Alkohol in weißen glänzenden Schüppchen ab. Schwer löslich in kaltem Wasser, wird von heißem Wasser zersetzt. Konz. Schwefelsäure zeigt keine Einwirkung. — Cadmiumjodidchinolin $CdJ_2 \cdot 2\,C_9H_7N$. Krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, in der Hitze Zersetzung; löslich in verdünnten Säuren. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich nach längerem Stehen schöne grüne, metallglänzende, feine Nadelchen des Doppelsalzes Cadmiumjodidchinolinchlorid ab. In Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Säuren. — Mangandoppelsalz $MnCl_2 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$. Aus Manganchlorürlösung in ziemlich konz. Salzsäure und Chinolin. Aus Salzsäure krystallisiert es in haarfeinen Nadeln. Im trocknen Zustand zeigt es rosenrote Farbe. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren[7]). — Eisendoppelsalz $Fe_2Cl_6 \cdot 2(C_9H_7N \cdot HCl)$ (lufttrocken)[7]). Eine konzentrierte wässerige Lösung von Eisensesquichlorid gibt mit Chinolin eine leichte Trübung von Eisenhydroxyd; auf Zusatz von konz. Salzsäure wird dieses gelöst und es scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Beim Erkalten kleine Nadeln. Schmelzp. 150°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein (Bildung basischer Salze). — Chinolinchlorhydratferrichlorid $FeCl_3 \cdot HCl \cdot C_9H_7N$[8]). Gelbe Säulen. Leicht löslich in Wasser. — Ferricyanwasserstoffsaures Chinolin[9])

[1]) Hugo Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 113 [1864].
[2]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 435 [1890].
[3]) Hugo Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 116 [1864].
[4]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 437 [1890].
[5]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 436 [1890].
[6]) Grev. Williams, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 358 [1856].
[7]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 433 [1890].
[8]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 434 [1890].
[9]) Friedrich Wagner u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 421 [1906].

$3\,C_9H_7N \cdot H_3FeCy_6 + H_2O$. Kleine schwefelgelbe, in warmem Wasser leichter als in kaltem Wasser lösliche Krystalle, die nach Umkrystallisieren gelbe Rhombentäfelchen bilden, die schwer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Äther sind. Zersetzungsp. ca. 155°. — Ferrocyanwasserstoffsaures Chinolin[1]) $2\,C_9H_7N \cdot H_4FeCy_6$ entsteht zunächst als rohe, feinkörnige, krystallinische Masse, die sich aus warmer, wässeriger Lösung zum Teil wieder in gelbbraunen Rhombentäfelchen ausscheidet. Mit weniger Ferrocyanwasserstoff (4 g Chinolin, 2.23 g Säure und 30 ccm Wasser) wurde ein dunkelroter, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,C_9H_7N \cdot H_4FeCy_6$ erhalten. Dieses Salz scheint schon beim Trocknen Chinolin zu verlieren und hierbei die Verbindung mit nur 2 Molekülen Chinolin zu liefern; es findet dabei orangerote Färbung statt. — Kobaltsalz $CoCl_2 \cdot 2\,C_9H_7N$. Aus alkoholischer (nicht wässeriger) Lösung von Kobaltchlorür[2]) auf Zusatz von Chinolin. Prächtig blauer Niederschlag. Wenig löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasser und Säuren tritt Zersetzung ein. — Kobaltcyanwasserstoffsaures Chinolin[1]) $3\,C_9H_7N \cdot H_3CoCy_6 + {}^1/_2H_2O$. Weiße Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Zersetzungsp. ca. 190°. Nickelsalze, in analoger Weise angewandt, wirken nicht auf Chinolin ein. Wird wasserfreies Nickelchlorür mit Chinolin erhitzt, so färbt sich letzteres violett bis rot. Das entstandene Produkt wird von Wasser, Alkohol oder Äther zersetzt.

Kupfersalze. Chinolin fällt aus Kupfersalzen ein blaugrünes, schimmerndes Krystallpulver. Aus dem Sulfat wurde mit überschüssiger Schwefelsäure kein Doppelsalz erhalten[3]). Kupferchloridchinolin $CuCl_2 \cdot 2\,C_9H_7N$. Alkoholische Lösung von Kupferchlorid gibt mit Chinolin einen blaugrauen Niederschlag. Kann bei Anwendung einer wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösung des Kupferchlorides in kleinen, fast schwarzen Krystallen erhalten werden. Wenig löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Wird durch Säuren und durch heißes Wasser zersetzt. Aus einer Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupfer scheidet Chinolin einen flockigen Niederschlag von basischem Salze aus. — Es wurden u. a. auch beschrieben: Tetrabromocuprinsaures Chinolinium $(CuBr_4)(H \cdot C_9H_7N)_2 + 3\,H_2O$. Schwarze Blättchen, die leicht löslich in Wasser sind. — Dichinolinkupfernitrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 2\,C_9H_7N$. Indigoblaues Pulver, das gegen 245—250° schmilzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und löslich in Ammoniakwasser[4]). — Kupferacetatchinolin $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot C_9H_7N$. Wird aus konzentriert wässeriger, neutraler essigsaurer Kupferoxydlösung auf Zusatz von Chinolin als intensiv grünes krystallinisches Produkt gefällt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird durch kochendes Wasser und durch Säuren zersetzt.

Mercurochinolinnitrat[3]). Weißer, krystallinischer Niederschlag, der beim Trocknen schwach gelblich wird. In siedendem Wasser etwas loslich. Aus salpetersaurer Losung krystallisiert es in langen Nadeln. Mercurochinolide werden durch Kali sogleich gelb gefärbt und beim Erwärmen damit allmählich zersetzt. Mercurochinolinnitrat wird durch Zinnchlorür fast gänzlich reduziert. Mercurochinolinnitrat und -Acetat setzen sich mit Alkalisalzen leicht um. — Quecksilberacetat löst Chinolin leicht auf. Durch Umsetzung erhält man das Chlorid, Bromid, und Jodid, die sich beim Erkalten in Nadeln abscheiden. Das Sulfat wird von heißem Wasser leicht zersetzt; das Chromat ist gelb. Beide Salze krystallisierten nicht. — Mercurochinolincyanhydrat. Aus Chinolin und Cyanquecksilber. Farblose, lange Nadeln, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Quecksilberbromid-Chinolin $HgBr_2 \cdot C_9H_7N$[5]). Quecksilberbromid erzeugt in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Chinolin einen weißen voluminösen Niederschlag. In Wasser und Alkohol fast unlöslich; von Säuren wird er unter Zersetzung gelöst. Schmelzp. 204°. — Quecksilberjodidchinolin $HgJ_2 \cdot C_9H_7N$. Wird aus erwärmter alkoholischer Lösung von rotem Quecksilberjodid nach Zusatz von Chinolin beim Erkalten in hellgelben glanzenden Krystallblättchen abgeschieden. Fast unlöslich in Wasser, loslich in warmem Alkohol, Jodkalium und Ammoniumsalzen. Mit Säuren wird es unter Abscheidung von rotem Quecksilberjodid zersetzt. Schmelzp. 168°. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. — Chinolinquecksilberchloriddoppelsalz $HgCl_2 \cdot 2\,(C_9H_7N \cdot HCl) + 2\,H_2O$. Scheidet sich aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Mercurichinolinchlorhydrat oder einer Lösung von Quecksilber-

[1]) Friedrich Wagner u. B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 421 [1906].
[2]) A. Christensen, Journ. f. prakt. Chemie II, **74**, 161 [1906].
[3]) Hugo Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 113 [1864].
[4]) P. Pfeiffer u. V. Pimmer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **48**, 98 [1906].
[5]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 438 [1890].

chlorid, die mit salzsaurem Chinolin versetzt wurde, in kleinen Kryställchen ab. (Aus konzentrierten Lösungen fällt Quecksilberchlorid mit aus. Unter Umständen kann infolge von Reduktion Quecksilber abgeschieden werden.) Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Säuren. Schmelzp. 91°.

Pesci beschreibt verschiedene Quecksilberchinolinsalze, wie[1]) $(C_9H_7N)_2HgCl_2$. — $6(C_9H_7N)_2HgCl_2$, $HgCl_2$. — $5(C_9H_7N)_2HgCl_2$, C_9H_7N, HCl. Prismatische Krystalle. Schmelzp. 143°. — $3(C_9H_7N)_2HgCl_2$, C_9H_7N, HCl. Nadeln. — $(C_9H_7N)_2Hg(C_2H_3O_2)_2$. $Hg(C_2H_3O_2)_2$. Mikroskopische Prismen. — Mit Chlorplatinat: $(C_9H_7N)_2 \cdot HgCl_2$, $PtCl_4$. — Mit Quecksilbernitrat: $(C_9H_7N)_2 \cdot Hg(NO_3)_2$, $2\,H_2O$. — Mit Quecksilbersulfat: $(C_9H_7N)_2 \cdot HgSO_4$. — Mit Quecksilberoxalat: $(C_9H_7N)_2 \cdot HgC_2O_4$.

Doppelverbindung mit Mercurichlorid und Platinchlorid: $2\,C_9H_7N + HgCl_2 + PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Chinolinplatindoppelverbindung $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6$[2]). Hellorangegelber, krystallinisch werdender Niederschlag (in der Kälte gefällt). In kaltem Wasser schwer löslich (ca. 1 : 1200). Scheidet sich aus heißer, verdünnter Salzsäure in schön orangegelben Nadeln ab, die 2 Mol. Wasser enthalten. Das Krystallwasser entweicht bei 105—110°. (Pt-Gehalt der wasserhaltigen Substanz 28,00% und des wasserfreien Salzes 29,17%.) Zersetzt sich bereits beim Eindampfen. Das Salz schmilzt nach Lellmann und Alt bei 218°[3]), nach Skraup bei 225°, nach Eckstein bei 227,5°[4]). Bromeis beschrieb ein wasserfreies Platinsalz, A. v. Baeyer[5]) eins mit 1 Mol. H_2O und A. W. Hoffmann ein Salz mit 2 Mol. H_2O[6]). Nach Williams löst sich das Platinsalz in 893 T. Wasser bei 15,5°[7]). — $(C_9H_7N)_2PtCl_2$, hellgelbes Pulver. — Die Chloroplatinate des Chinolins und von Chinolinbasen bleiben auch bei längerem Kochen mit Wasser unverändert, im Gegensatz zu denjenigen der Hydrochinoline (Tetrahydrochinoline) und den normalen Platindoppelverbindungen der Pyridinbasen[8]).

Chinolingoldchlorid $C_9H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. (Bei 100° getrocknet 42,0% Au.) Schlanke, kanariengelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser[7]). Bildet sich aus salzsaurem Chinolin und $HAuCl_4$ in wässeriger Lösung. Schmelzp. 235—238°. Zersetzt sich gegen 260°.[9]) — Abnormes Chinolingoldchloridsalz $(C_9H_7N \cdot HCl)_2AuCl_3$. Entsteht auf Zusatz von $HAuCl_4$ zu einer konz. salzsäurehaltigen Lösung des Chinolinchlorhydrates in Alkohol oder durch Sättigen der alkoholischen Lösung des normalen Aurates mit Salzsäure[9]). Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp. 180°. Zersetzungsp. gegen 260° (wie beim normalen Salz).

Chinolinpalladiumchlorür $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PdCl_2$. Kastanienbraune Krystalle. Mäßig löslich in Wasser[7]). — Bleijodidchinolin $2\,C_9H_7N \cdot PbJ_2$. Entsteht durch Kochen von Chinolin mit Jodblei. Scheidet sich beim Erkalten in blaßgelben Nadeln ab.

Chinolinmetallrhodanide und Haloide. Die Metallrhodanide zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus[10]). Verbindungen der Chlorhydrate mit höheren Metallchloriden und entsprechende Bromverbindungen[11]).

Derivate: Chinolinhydrat. Rohes Chinolin, mit Wasser geschüttelt, liefert ein bei 0° wasserklares, mit Wasser gesättigtes Öl, das Chinolin $+2\,H_2O$ darstellen soll; beim vorsichtigen Erhitzen soll 1 Mol. H_2O entweichen[12]).

$C_9H_7N + 1^1/_2\,H_2O$[13]). Bildet sich beim Belassen von Chinolin neben Wasser unter einer Glasglocke; trübt sich bereits bei Handwärme.

Chinolinadditionsverbindungen: Chinolin liefert, als ungesättigte Verbindung, mit Halogen und mit Wasserstoff Additionsprodukte, und zwar erfährt im allgemeinen der Pyridinring die Addition[14]).

[1]) Pesci, Gazzetta chimica ital. **25**, 394 [1895].
[2]) Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **2**, 145 [1881].
[3]) Eugen Lellmann u. Hermann Alt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 323 [1887].
[4]) Oskar Eckstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2135 [1906].
[5]) A. v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1322 [1879].
[6]) E. Borsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 431 [1890].
[7]) Grev. Williams, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 357 [1856].
[8]) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 276 [1883]. — Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. A. a. O. S. 244.
[9]) Fenner u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3226 [1899].
[10]) Hermann Großmann u. Fritz Hünseler, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **46**, 361 [1905].
[11]) A. Christensen, Journ. f. prakt. Chemie II, **74**, 161 [1906].
[12]) Bromeis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 135 [1844].
[13]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 9 [1882].
[14]) Amé Pictet, Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. A. a. O. S. 56.

Halogenderivate: Werden von Chinolin und Chinolinsalzen zum Teil auf einfache Weise aus den Komponenten gebildet, z. B.:

Dijodchinolin[1]) $C_9H_7NJ_2$. Scheidet sich beim Behandeln von Chinolin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Jod in Form dunkelgrüner metallglänzender Krystallnadeln ab. Wird aus Eisessig umkrystallisiert. Bildet sich auch bei Einwirkung von Joddämpfen auf Chinolin. Schmelzp. 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Das Dijodid löst sich in verdünnten Säuren. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelbbraunen Niederschlag.

$C_9H_7N \cdot BrJ$[2]). Entsteht auf Zusatz von Bromjod zur alkalischen Chinolinlösung. Schmelzp. 138—140°.

$C_9H_7N \cdot HCl \cdot Br$. Durch Einleiten von Chlor in Chinolin und Bromwasserstoffsäure in verdünnter wässeriger Lösung. Gelbe Nadeln aus Chloroform.

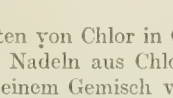
$C_9H_7N \cdot Br_4$[3]). Bildet sich aus einem Gemisch von 1 T. Chinolin, 2—3 T. Wasser und 2 T. Brom. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Chloroform umgelöst. Chromrote Nadeln; unbeständig. Geht an der Luft unter Brom- und HBr-Abgabe in das Bromid $C_9H_7N \cdot HBr \cdot Br_2$ über. Diese Verbindung entsteht auch beim Sättigen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Chinolin mit Brom. Rote Nadeln. Schmelzp. 98—99°.

$C_9H_7N \cdot HBr \cdot Br_4$. Beim Sättigen einer Mischung von Chinolin und Bromwasserstoff mit Bromdampf.

$C_9H_7N \cdot HBr \cdot JBr$[4]). Beim Sättigen von Chinolinhydrojodid in wässeriger Lösung mit Brom. Rote Krystalle. Schwer löslich in abs. Alkohol. Schmelzp. 109°.

Wasserstoffadditionsprodukte: **Dihydrochinoline.** Entstehen im allgemeinen nicht aus den Chinolinen durch Hydrierung, da diese dabei bereits Tetrahydrochinoline liefern[5]).

Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$



Entsteht durch Reduktion von Chinolin mit Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure usw.[6]). Flüssigkeit. Siedep. 244°. Wird durch Oxydation mit Nitrobenzol wieder in Chinolin übergeführt[7]).

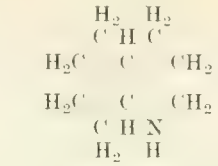
Ein anderes Tetrahydrochinolin wurde aus Cinchonin und Brucin durch Destillation mit Ätzkali erhalten[7]). Siedep. 215°.

Das Tetrahydrochinolinchlorhydrat ist in seiner physiologischen Wirksamkeit energischer als das Chinolin[8]). Seiner Anwendung als Medikament steht eine zu starke lokale Einwirkung entgegen. — Das Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid $C_9H_{10}N(CH_3)_2Cl$, das ähnlich dem Chinin stark bitter schmeckt, besitzt wie die meisten quaternären Ammoniumverbindungen eine curareähnliche Wirkung. Das salzsaure Methyl- und Äthyloxyhydrochinolin (Kairin) und das saure schwefelsaure Salz des Methyl- und Äthyltetrahydrochinolins (Kairolin) haben fieberwidrige Wirkung und ähneln in ihrer Wirksamkeit dem Chinin.

Hexahydrochinolin. Entsteht aus dem Tetrahydrochinolin neben dem Dekahydrochinolin beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 230°[9]). Siedep. 226° (bei 720 mm).

[1]) Ad. Claus u. E. Istel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 824 [1882].
[2]) A. Mouneyrat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1471 [1904].
[3]) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. II, **38**, 124 [1882].
[4]) Trowbridge, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 71 [1899].
[5]) Edg. Wedekind, Heterocyclische Verbindungen. S. 306.
[6]) Lellmann u. Reusch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1389 [1889].
[7]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 87 [1882]; **99**, 1077 [1884].
[8]) Leo Hoffmann u. W. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 739 [1883]. (Nach W. Filehne.)
[9]) E. Bamberger u. Lengfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1138 [1890].

Dekahydrochinolin $C_9H_{17}N$.



Entsteht aus Chinolin durch Hydrogenisation im Hochdruckapparat beim Erhitzen auf 240° [1]). Schmelzp. 48,5°. Siedep. 207—210°. Bildet sich auch aus dem Tetrahydrochinolin mittels HJ und Phosphor[2]). Es ähnelt in seinem Verhalten dem Piperidin $C_5H_{11}N$.

Bromsubstitutionsprodukt: **Chinolintetrabromid**[3]) $C_9H_3NBr_4$. Entsteht beim Abdampfen von Chinolin und Brom in Schwefelkohlenstofflösung neben bromwasserstoffsaurem Chinolin und einem Harz. Zur Trennung vom Bromhydrat wird mit Wasser behandelt; dann wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Harz in Lösung geht. Das Tetrabromid bildet farblose, lange, dünne Nadeln. Schmelzp. 119°. Es sublimiert unzersetzt in Nadeln. In Wasser und in wässerigen Säuren auch beim Kochen unlöslich. Es zeigt keine basischen Eigenschaften. Wird von konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit roter Farbe gelöst; wird von Salpetersäure beim Erhitzen ebenfalls gelöst. Mit konz. Salpetersäure treten unter heftiger Reaktion rote Dämpfe auf. Mit Natriumamalgam wird in alkoholischer Lösung leicht Brom entzogen unter Rotfärbung der Lösung.

Chinolin geht mit verschiedenen organischen Substanzen Doppelverbindungen bzw. Additionsprodukte ein. Es verbindet sich mit Chloral, mit Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Triphenylcarbinol usw.

Chinolinhydrochinon $C_6H_6O_2 \cdot 2\,C_9H_7N$. Scheidet sich krystallinisch ab auf Zusatz von Hydrochinon zu überschüssigem, heißem Chinolin. Flache Prismen. Schmelzp. 98—99°. Aus Alkohol umkrystallisierbar. Wird durch Chloroform und Benzol in seine Bestandteile zerlegt[4]).

Chinolin + Pyrogallol $C_6H_6O_3 + 3\,C_9H_7N$. Darstellung analog dem Chinolinhydrochinon. Flache Prismen. Schmelzp. 56—57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Wird bereits durch Benzol zersetzt[4]).

Auch Chinolinjodhydrat und Chinolinchlorhydrat geben mit Chinon entsprechende Additionsprodukte:

Chinolinjodhydrat + Chinon $C_6H_4O_2 \cdot C_9H_7N \cdot HJ + H_2O$. Bildet sich auf Zusatz von Jod zu Hydrochinon in Chinolin und Alkohol oder aus einer Mischung von Chinon und Chinolin unter Zusatz von HJ. Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 223—225°. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther[5]).

Chinolinchlorhydrat + Chinon. Entsteht aus der Jodhydratverbindung mittels konz. siedender Salzsäure. Nadeln. Schmelzp. 144—146°. Löslich in Alkalien mit Rotfärbung[6]).

Alloxanchinolindisulfit[7]) $C_9H_7N, SO_3H_2, C_4H_2N_2O_4$. Durch Vermischen von Chinolin mit einer mit SO_2 gesättigten wässerigen Lösung und einer Alloxanlösung. Gelbliche Nadeln aus verdünnter Lösung. Harte Prismen.

Additionsprodukte mit Alkalibisulfiten[8]): Mit Kalium- oder mit Natriumbisulfit bildet Chinolin sehr leicht losliche, krystallisierte Verbindungen. Beim Erwärmen der Losungen auf 60—70° tritt bereits Zerlegung ein; es findet Trübung und Chinolinabscheidung statt.

Methantrichinoiljodhydrat, Chinolinjodoform $CH(C_9H_7NJ)_3$ [9]). Bildet sich beim Vermischen molekularer Mengen von Jodoform und Chinolin in ätherischer Losung. Scheidet

[1]) W. Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 991 [1907].
[2]) E. Bamberger u. Lengfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1138 [1890].
[3]) Ad. Claus u. E. Istel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 820 [1882].
[4]) Adolf Baeyer u. Victor Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1208 [1902].
[5]) Ortoleva, Gazzetta chimica ital. **33** (I), 167 [1903].
[6]) Ortoleva, Gazzetta chimica ital. **33** (I), 168 [1903].
[7]) G. Pellizzari, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 150 [1888].
[8]) Brunck u. Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1785 [1882].
[9]) O. Rhoussopoulos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 202 [1883].

sich nach kurzem Stehen in großen, farblosen Nadeln ab, die, aus Äther umkrystallisiert, bei 65° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

Halogenalkylverbindungen. **Chinolinjodmethylat** $C_9H_7N \cdot CH_3J$. Aus Chinolin und Jodmethyl[1]). Zur Darstellung wird eine Mischung gleicher Volumina Chinolin und Benzol mit Jodmethyl erhitzt[2])[3]). Krystallisiert aus Alkohol in großen schwefelgelben Krystallen (Säulen). Schmelzp. 133°.

$C_9H_7N \cdot CH_3J + H_2O$. Das Hydrat erhält man durch Umkrystallisieren der obigen wasserfreien Verbindung aus Wasser oder wasserigem Alkohol. Schmelzp. 72°. Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen im Vakuum[3]).

Die Jodmethylate des Chinolins und ähnlicher Körper geben bei Behandlung mit Alkalien primär Ammoniumhydroxyde, die sofort unter der weiteren Einwirkung von Alkali unter Umlagerung in isomere Verbindungen übergeführt werden[4]).

Chinolinchlormethylat $C_9H_7N \cdot CH_3Cl + H_2O$. Aus Chinolin durch 10stündiges Erhitzen auf 160° mit $^1/_2$ T. Methylalkohol und 1 T. konz. Salzsäure[5]). Entsteht aus dem Chinolinjodmethylat durch Schütteln der wässerigen Lösung mit frisch gefälltem AgCl[6]). Ferner aus dem Jodmethylat mittels Chlorjod[5]). Schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 126°. Beim Erhitzen auf 140° entsteht die wasserfreie Verbindung.

Die freie Base **Methylchinoliniumhydrat**[7]) $C_9H_7N(CH_3) \cdot OH$ entsteht aus dem obenerwähnten Chlorid durch Behandeln der stark alkalischen Lösung mit Silberoxyd. Stark alkalische Base; wenig beständig. In Wasser leicht löslich.

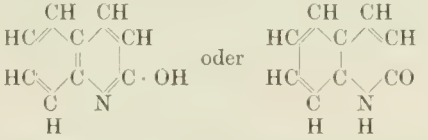
Chinolinjodäthylat $C_9H_7N \cdot C_2H_5J$. Große, blaßgelbe, monokline Krystalle[8]). Schmelzpunkt nach Spalteholz[9]) 118°, nach Hoogewerff und van Dorp[10]) 158—160°. Liefert beim Erhitzen **Diäthylchinolin** und **Äthylchinoline.**

Die Chinolinhalogenalkylate (sowie die Derivate, die im Pyridinring keine Methylgruppe besitzen) liefern in alkoholischer Lösung mit Alkali charakteristische Farbstoffe[11]).

Chinolinbetain $C_{11}H_9NO_2 + H_2O = C_9H_7 \cdot N\langle\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\rangle CO + H_2O$. Entsteht als salzsaures Salz beim Behandeln von Chinolin mit Chloressigsäure[12]). Chinolinbetain bildet farblose Krystalle, verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die wässerige Lösung reagiert sauer.

Oxychinoline. Von den verschiedenen Oxychinolinen seien als die wichtigsten das Py-2-Oxychinolin und das 4-Oxychinolin erwähnt.

Py-2-Oxychinolin, kurz Oxychinolin genannt, Carbostyril C_9H_7NO



Entsteht u. a. bei der Reduktion von o-Nitrozimtsäure[13]) (mit Schwefelammonium, Zinn und Salzsäure usw.). Aus o-Aminozimtsäure durch Erhitzen mit Salzsäure[13]) oder Schwefelsäure; aus Acetyl-o-aminozimtsäure[14]). Aus Chinolin durch Behandeln mit HClO. Zur Darstellung wird o-Nitrozimtsäureäthylester[15]) mit einer konzentrierten alkoholischen Schwefel-

[1]) Williams, Jahresber. d. Chemie **1856**, 534.
[2]) Hermann Decker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2275 [1900].
[3]) Marckwald u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1884 [1900].
[4]) Vgl. u. a. Hermann Decker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2588 [1902]; **36**, 1205, 2568 [1903].
[5]) Ostermayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 593 [1885].
[6]) Trowbridge, Amer. Chem. Soc. **21**, 67 [1899].
[7]) A. Hantzsch u. M. Kalb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3117 [1899].
[8]) Arzruni u. Traube, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 63 [1885].
[9]) Spalteholz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1851 [1883].
[10]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 321 [1883].
[11]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. Kl. 22e, Nr. 154448; Chem. Centralbl. **1904** (II), 967.
[12]) Reitzenstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **326**, 323 [1903].
[13]) Tiemann u. Oppermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2070 [1880].
[14]) A. Baeyer u. Jackson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 115 [1880].
[15]) Friedländer u. Ostermayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1916 [1881].

ammoniumlösung mehrere Stunden auf 100° (im geschlossenen Gefäß) erhitzt. Das Filtrat des gebildeten Oxycarbostyrilammoniaks, das sich nach dem Erkalten ausscheidet, wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter heißer Natronlauge behandelt. Aus dem Filtrate wird mittels Kohlensäure das Oxychinolin ausgefällt. Nach Feer und Königs[1]) wird es durch Kochen von o-Aminozimtsäure mit 5 T. 50proz. Schwefelsäure dargestellt.

Oxychinolin krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, aus verdünnter Lösung in langen Fäden[2]), aus Alkohol in Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; fast unlöslich in kaltem Wasser. Nicht löslich in Ammoniak. Schmelzp. 199—200°. Geht beim Schmelzen mit Kali zum Teil in Indol über.

Die Kalium- und Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich; sie werden aus der wässerigen Lösung durch überschüssiges Alkali krystallinisch abgeschieden[3]). Das Bariumsalz $(C_9H_6NO)_2Ba$ bildet schwerlösliche, glänzende Blättchen[3]).

Oxychinolin liefert, mit Phosphorpentachlorid erhitzt, 2-Chlorchinolin. In Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin leicht lösliche Krystalle.

4-Oxychinolin, Kynurin $C_9H_7NO(+3H_2O)$. Wurde als Oxydationsprodukt verschiedener Chinaalkaloide erhalten; bei der Oxydation des Cinchonins und des Cinchonidins mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure[4]). Entsteht beim Schmelzen von Kynurensäure $C_9H_7NO_5$[5]). Krystallisiert, wenn wasserfrei, in glänzenden Prismen[6]), bei schnellem Auskrystallisieren mit 3 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht. Schmilzt wasserhaltig zwischen 50 und 60°, wasserfrei bei 201°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Wasser; 0,477 T. lösen sich bei 15° in 100 T. Wasser. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Die wässerige Lösung reagiert schwach alkalisch. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Schmeckt bitter.

Platinchloridverbindung $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Krystallisiert daraus in orangegelben Nadeln. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in Chinolin übergeführt. Durch Oxydation des 4-Oxychinolins mit Kaliumpermanganat entsteht.

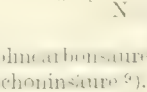
Kynurensäure $C_9H_7NO_5$ (vgl. dieselbe in diesem Handlexikon Bd. I, S. 1340.

Homologe des Chinolins und Chinolincarbonsäuren: **Methylchinoline** $C_{10}H_9N$. Es sind sämtliche theoretisch möglichen sieben Methylderivate bekannt. Diejenigen vier Verbindungen, welche die Methylgruppe im Benzolkern enthalten, heißen Toluchinoline. Die drei im Pyridinkern methylierten Chinoline sind:

1. **Py-2-Methylchinolin = Chinaldin** = α-Methylchinolin $C_{10}H_9N$

das im Steinkohlenteer vorkommt, eine nach Chinolin riechende Flüssigkeit, die bei 246—247° siedet[7]).

2. **Py-3-Methylchinolin,** β-Methylchinolin

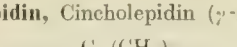


Entsteht aus Py-3-Methylchinolincarbonsäure[8]) bei der trocknen Destillation mit Kalk, ebenso auch aus Py-3-Methylcinchoninsäure[9]). Siedet bei 250°, erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 10—14°.

---

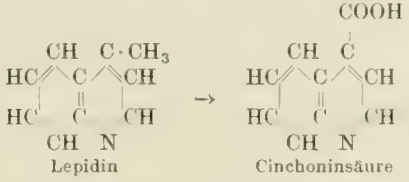
[1]) Feer u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2395 [1885].
[2]) Erlenmeyer u. Roseneck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3295 [1885].
[3]) Friedländer u. Ostermayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1916 [1881].
[4]) Zd. Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 726 [1889].
[5]) Kretschy, Monatshefte f. Chemie **2**, 68 [1881].
[6]) Lang, Monatshefte f. Chemie **2**, 69 [1881].
[7]) Jacobsen u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1084 [1883].
[8]) Döbner u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1642 [1885].
[9]) Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2258 [1890].

3. **Py-4-Methylchinolin, Lepidin,** Cincholepidin (γ-Methylchinolin)



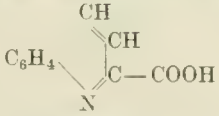
Wird u. a. aus Cinchonin durch Erhitzen mit Bleioxyd oder mit Alkali erhalten[1][2]). Wird dargestellt durch Destillation des Cinchonins mit Kali. Flüssigkeit, die nach Chinolin riecht; erstarrt unter 0° krystallinisch; siedet bei 261 –263°. Mischbar in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Schwer löslich in Wasser. Durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats entsteht zunächst eine Methylpyridincarbonsäure und bei weiterer Oxydation 2, 3, 4-Pyridintricarbonsäure. Chromsäure oxydiert zu

Cinchoninsäure[3])



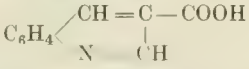
Von den Chinolinmonocarbonsäuren $C_{10}H_7NO_2$, unter denen wieder zwischen solchen, welche die Carboxylgruppe am Benzolkern und solchen, die sie am Pyridinkern tragen, zu unterscheiden ist, seien hier kurz die übrigen Py-Chinolinsäuren erwähnt. Sie lassen sich ganz allgemein durch Oxydation der entsprechenden Alkylchinolinverbindungen darstellen.

Chinaldinsäure = α-Chinolincarbonsäure oder **2-Chinolincarbonsäure**

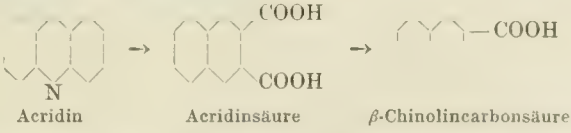


Krystalle. Schmelzp. 156°. Spaltet bei höherem Erhitzen Kohlensäure ab.

β-Chinolincarbonsäure oder **3-Chinolincarbonsäure**

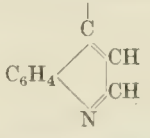


Wurde aus Acridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. Die dabei zunächst entstehende Acridinsäure, eine Chinolindicarbonsäure, geht beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in die β-Monocarbonsäure über:



Krystalle, die bei 275° unter Bräunung schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Cinchoninsäure = γ-Chinolincarbonsäure oder **4-Chinolincarbonsäure**



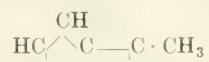
Sie wurde bei der Oxydation von Chinaalkaloiden erhalten; zuerst aus Cinchonin durch Behandeln mit Kaliumpermanganat, dann durch Oxydation mittels Chromsäure oder Salpeter-

---

[1]) Williams, Jahresber. d. Chemie **1855**, 550.
[2]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 1 [1883].
[3]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Phys-Bas **2**, 10 [1883].

säure[1]). Aus Lepidin mittels Chromsäure (vgl. oben). Krystallisiert aus Wasser mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser aus; das Wasser entweicht bei 100°. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 253—254°. Gibt beim Erhitzen mit Kalk Chinolin.

Als Chinolinderivat, das biochemische Bedeutung hat, ist noch das Skatol, ein Methylindolderivat von der Zusammensetzung



zu nennen, das z. B. bei der Fäulnis aus dem Tryptophan entsteht. Vgl. unter Skatol[2]).

Physiologische Eigenschaften verschiedener Chinolinderivate: Versuche über das Verhalten von Chinolinderivaten mit einer Seitenkette im tierischen Organismus ergaben, daß das Chinaldin, α-Methylchinolin, im Organismus des Hundes und des Kaninchens anscheinend vollständig zerstört wird, daß das Orthomethylchinolin und das Paramethylchinolin, nach Versuchen am Hunde, zum größten Teil ebenfalls zerstört werden. Das Paraderivat entging zu etwa 7% dem Zerfall, indem es in Form einer Chinolincarbonsäure ausgeschieden wurde[3]).

Chinaldin[3]) rief beim Hunde, nach subcutaner Injektion von Dosen zu 1,5 g zweimal täglich, nach einigen Tagen Ikterus hervor, der nach Aussetzen der Injektionen bald wieder zurückging. Für das Kaninchen erwies sich die Substanz als giftig. Bei subcutaner Injektion von 0,7 g per dosi, einmal täglich, gingen die Tiere nach einigen Tagen unter Auftreten einer intensiven Hämoglobinurie zugrunde. Bei Darreichung der Hälfte der genannten Dosis wurden die Tiere bald sehr matt, erholten sich aber bereits nach einigen Stunden wieder.

Das Paramethylchinolin[4]) rief beim Hunde nach subcutanen Injektionen in täglichen einmaligen Dosen von 1—3 g Erbrechen ohne andere schädliche Nebenwirkungen hervor. Das Orthomethylchinolin[5]) zeigte beim Hunde keine besonders schädlichen Folgen. Beim Kaninchen dagegen rief es bereits nach Eingabe von 0,7 g nach einer halben Stunde hochgradige Muskelstarre, dann Lähmung, schließlich verlangsamte Herzaktion und endlich den Tod herbei.

Phenylchinoline, wie α-Phenylchinolin, β-Phenylchinolin und γ-Phenylchinolin, wirken, analog dem Chinin, auf Infusorien, Amöben und Turbellarien stark ein, während sie, ebenfalls im Einklang mit der Wirkung des Chinins, für Hefepilze und Bakterien nur sehr wenig empfindlich sind[6]).

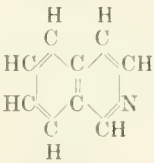
Wird an den Chinolinkern Schwefel angelagert und zwar unter Bildung eines Thiochinanthrens (durch Erhitzen mit Schwefelblumen), so entsteht eine ungiftige Verbindung[7]). Das Thiochinanthren erwies sich nach Versuchen am Hunde als sehr beständig im Organismus.

Isochinolin.

Mol.-Gewicht 129,066.

Zusammensetzung: 83,68% C, 5,47% H, 10,85% N.

C_9H_7N.

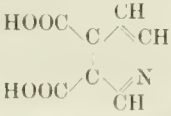


[1]) Weidel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 84 [1874].
[2]) Dieses Handlexikon Bd. IV, S. 868.
[3]) Rudolf Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 210 [1895].
[4]) Rudolf Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 217 [1895].
[5]) Rudolf Cohn, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 216 [1895].
[6]) H. Tappeiner, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **56**, 369 [1896].
[7]) A. Edinger u. G. Treupel, Therap. Monatshefte **12**, 422 [1898].

Einleitung.

Das Isochinolin steht zum Naturreich in ähnlicher Beziehung wie das Chinolin. Einerseits geht es durch tiefere chemische Eingriffe (insbesondere durch Hitze) aus Produkten der Lebewelt hervor. Wie das Chinolin findet es sich, wenn auch nur in sehr geringer Menge, im Steinkohlenteer. Es wurde darin im Jahre 1885 von Hoogewerff und van Dorp aufgefunden. Das Hauptinteresse bietet das Isochinolin als Muttersubstanz verschiedener, sehr wichtiger Pflanzenalkaloide. Erst in verhältnismäßig neuerer Zeit wurde es mit Bestimmtheit als solche erkannt. Die Ergebnisse der Oxydation der betreffenden Alkaloide waren auch hier ein Wegweiser.

Das Papaverin, ein Hauptalkaloid des Opiums, war das erste Alkaloid, welches als ein Abkömmling des Isochinolins erkannt wurde. Es gelang G. Goldschmidt[1]) mittels Kalischmelze ein Dimethoxylisochinolin zu erhalten, das durch Oxydation in die Cinchomeronsäure übergeführt werden konnte, eine Pyridindicarbonsäure von der Zusammensetzung:



Es ist dies dieselbe Säure, welche Isochinolin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (neben Phthalsäure) liefert.

Das Isochinolin wurde als Muttersubstanz von wichtigen Opiumalkaloiden, wie

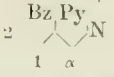
Papaverin
Laudanosin
Narkotin,

dann von Hydrastin
Berberin

und der Corydalisalkaloide erkannt. In seiner Zusammensetzung steht das Isochinolin auch dem Opiumalkaloid Narcein nahe[2]).

Der Zusammensetzung nach unterscheidet sich das Isochinolin vom Chinolin nur in betreff der Stellung des Stickstoffatomes. Wie die angegebene Konstitutionsformel zeigt, befindet sich das Stickstoffatom in Metastellung zu dem einen, dem Benzol- und Pyridinkern gemeinsam angehörenden Kohlenstoffatome.

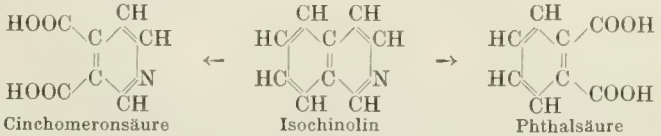
Die für die Substitution erforderliche Bezeichnung wird so vorgenommen, daß, analog dem Chinolin, die Kohlenstoffatome des Benzolkernes mit 1, 2, 3 und 4 im Sinne des Uhrzeigers benannt werden. Im Pyridinring unterscheidet man zwischen α-, β- und γ-Stellung, und zwar befindet sich die α-Stelle benachbart zum N-Atom und in Orthostellung zu dem dann folgenden, dem Benzol- und Pyridinring angehörenden C-Atom; in der anderen Richtung des N-Atomes steht dann das β-Kohlenstoffatom, wie die nachfolgende Formel erläutert. Die Stickstoffstelle wird einfach mit N bezeichnet. An Stelle der Buchstaben α, β, γ bedient man sich auch hier der Zahlen 1, 2 und 3 unter Voransetzung der Abkürzung Py-



Von Monosubstitutionsderivaten sind wie beim Chinolin sieben isomere Verbindungen möglich.

In seinem chemischen Verhalten steht das Isochinolin dem Chinolin sehr nahe. Die Isochinoline stellen tertiäre Basen dar mit stark basischen Eigenschaften.

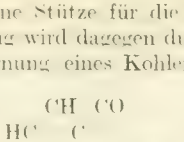
Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung führt zur Cinchomeronsäure, einer 3, 4-Pyridindicarbonsäure, und zur Phthalsäure. Es wird also sowohl der Pyridinring als auch der Benzolkern angegriffen:



Cinchomeronsäure — Isochinolin — Phthalsäure

[1]) G. Goldschmidt, Monatshefte f. Chemie **7**, 485 [1886]; **9**, 346 [1888].
[2]) Vgl. Jul. Schmidt, dieses Handlexikon, Bd. V, S. 190.

Dieser Oxydationsvorgang bildet eine Stütze für die für das Isochinolin aufgestellte Konstitutionsformel. In neutraler Lösung wird dagegen durch Permanganat nur der Pyridinkern angegriffen und zwar unter Entfernung eines Kohlenstoffatoms. Es entsteht Phthalimid:



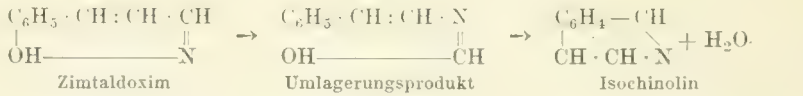
Durch Reduktion gelangt man vom Isochinolin, ebenfalls wie beim Chinolin, zu einer Tetrahydroverbindung.

Mit Alkyljodiden entstehen quaternäre Ammoniumjodide. Im Gegensatz zu den entsprechenden Chinolinverbindungen geben die Isochinolinammoniumjodide nicht die beim Chinolin angeführte Cyaninreaktion. — Zur Unterscheidung von Isochinolinverbindungen von Chinolinderivaten vgl. auch das beim Chinolin (Einleitung S. 1465) angeführte Verhalten der Benzyl-Halogenalkylate (Herm. Decker).

Spezieller Teil.

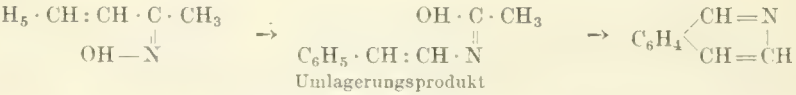
Vorkommen: Im Steinkohlenteer.

Bildung: Aus Zimtaldoxim durch Erhitzen auf dem Wasserbad mit Phosphorpentoxyd bei 60—70° in einer Ausbeute von 2%[1]). Bei dieser Reaktion ist zunächst die Bildung eines Umlagerungsproduktes anzunehmen, das dann unter Wasserabspaltung in Isochinolin übergeht:



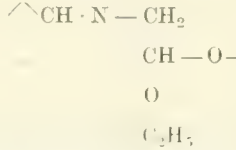
Zimtaldoxim — Umlagerungsprodukt — Isochinolin

Die eben erwähnte Reaktion geht in besserer Weise (mit 10% Ausbeute) vonstatten, wenn das Gemisch von Zimtaldoxim und Phosphorpentoxyd mit der 3fachen Menge ganz trockner Infusorienerde gemengt und dann auf dem Wasserbad erhitzt wird[2]). Isochinolin bildet sich auch auf analoge Weise aus Benzylidenacetonoxim anstatt des erwarteten Methylisochinolins[3]):



Umlagerungsprodukt

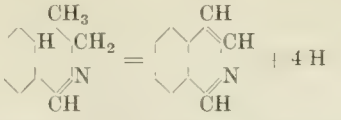
Durch Kondensation aus dem Hydrochlorat des Benzylamidoaldehyds, und zwar durch Lösen in abgekühlter rauchender Schwefelsäure und 24stündiges Belassen in derselben[4]). Aus Benzylidenamidoacetal



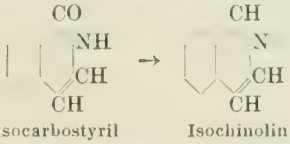
(erhalten aus Benzaldehyd und Amidoacetal) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160°, wodurch unter Bildung von Äthylen und Benzaldehyd Ringschließung erfolgt[5])[6]). (Vgl. auch Darstellung.)

[1]) Eug. Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1955 [1894].
[2]) Carl Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2795 [1894].
[3]) Carl Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 818 [1895].
[4]) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 764 [1893].
[5]) C. Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **14**, 117 [1893].
[6]) C. Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **15**, 300 [1894].

Aus Benzylidenäthylamin unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen mittels Destillation durch eine mit Bimssteinstücken beschickte, zur dunklen Rotglut erhitzte Röhre[1]):

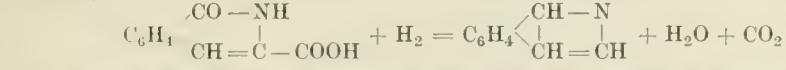


Aus Isocarbostyril mittels Reduktion mit dem 7fachen Gewicht Zinkstaub durch Erhitzen im Verbrennungsofen[2]):

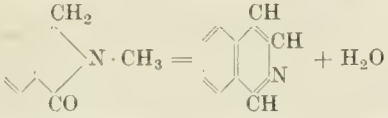


Isocarbostyril Isochinolin

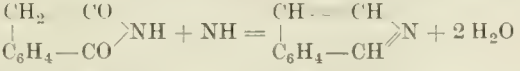
In guter Ausbeute aus Isocarbostyrilcarbonsäure durch Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom[3]):



In geringer Menge aus N-Methylphthalimidin beim Destillieren über glühendem Zinkstaub[4]):



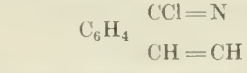
Aus Homo-o-Phthalimid durch Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome bei dunkler Rotglut[5]):



Homo-o-Phthalimid Isochinolin

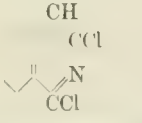
In geringer Menge aus Tetrahydroisochinolin durch Erhitzen mit Jod in abs. Alkohol in einer Druckflasche im Dampfbade[6]).

In guter Ausbeute durch Reduktion aus 1-Chlorisochinolin[7])



indem dasselbe 3 Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 170—180 erhitzt wird.

Aus Dichlorisochinolin



durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei ca. 200 °[8]) oder einfacher nur mittels Jodwasserstoffsäure. 3 g Dichlorisochinolin werden mit 27 ccm Jodwasserstoff-

[1]) Amé Pictet u. S. Popovici, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 733 [1892].
[2]) Eug. Bamberger u. M. Kitschelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1146 [1892].
[3]) Th. Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1497 [1892]. — Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. Kl. 22, Nr. 65 947. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 966.
[4]) Amé Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1949 [1905].
[5]) M. Le Blanc, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2299 [1888].
[6]) E. Schmidt, Archiv d. Pharmazie **237**, 564 [1899].
[7]) S. Gabriel u. J. Colman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 986 [1900].
[8]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2361 [1886].

säure vom spez. Gewicht 1,7 oder besser mit 18 ccm derselben Säure von der Dichte 1,96 5 Stunden auf ca. 230° im Rohr erhitzt[1]).

Darstellung: Aus gewöhnlichem Teerchinolin. Teerölchinolin wird mit der doppelten Gewichtsmenge Alkohol von 95—96 Volumprozent vermischt und mit konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Abkühlen wird nach einiger Zeit von dem auskrystallisierten Sulfat abfiltriert und dasselbe mit Alkohol gewaschen. Das Sulfatgemisch wird dann in wässeriger Lösung mit Kalilauge zerlegt, und die freigemachten Basen werden durch fraktionierte Destillation in 2 Teile getrennt. Zwischen 230—236° siedet zur Hauptsache das Chinolin, während die zwischen 236 und 243° übergehende Fraktion neben etwas Chinolin das Isochinolin enthält. Zur völligen Trennung des letzteren vom Chinolin wird nochmals über die Sulfate gereinigt; man krystallisiert das Sulfat aus der 2fachen Gewichtsmenge Alkohol von 88 Volumprozent um, bis der Schmelzp. 205—206,5° zeigt. Die dann aus dem Sulfat freigemachte Base siedet gegen 236—237 °[2]). Aus Benzylidenamidoacetal[3]: Benzylidenamidoacetal (in guter Ausbeute durch Vermischen molekularer Mengen Benzaldehyd und Amidoacetal erhältlich) wird mit 2 T. konz. Schwefelsäure unter sorgfältiger Kühlung allmählich vermischt. Die Lösung läßt man aus einem Tropftrichter in auf 160° erhitzte Schwefelsäure unter Rühren einfließen. Die Temperatur soll dabei bei 160° bleiben. Nach Erkalten wird mit Wasser verdünnt, etwas Benzaldehyd durch Destillation entfernt, dann wird die saure Flüssigkeit mit konz. Natronlauge übersättigt und schließlich das freigemachte Isochinolin mit Wasserdampf übergetrieben, was völlig erreicht ist, wenn eine Probe des Destillates durch eine kaltgesättigte Pikrinsäurelösung nicht mehr getrübt wird. Der Hauptteil der Base scheidet sich im Destillat als schweres Öl ab und kann als solches von der wässerigen Schicht abgehoben werden; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther. Die Ausbeute an reinem Isochinolin beträgt ca. 50% der theoretischen.

Nachweis: Zum Nachweis des Isochinolins dient besonders das Pikrat, das in feinen goldgelben Nadeln krystallisiert und bei 222—223,5° schmilzt[4]).

Physiologische Eigenschaften: Das Isochinolin gleicht in seinem physiologischen Verhalten dem Chinolin[5]) (Stockman).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tertiäre Base von chinolinähnlichem Geruch. Erstarrt bei niederer Temperatur zu tafelartigen Krystallen. Schmelzp. 24,6°. Siedep. 240,5° bei 763 mm Druck (Thermometer ganz in Dampf)[6]). Spez. Gewicht d_4^{20} = 1,0986 und 1,0967; d_4^{4} = 1,0965 und 1,0967[7]). Brechungsvermögen[8]). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1123,7 Cal., bei konstantem Volumen: 1123 Cal.[9]). Schmelzwärme 1,34 Cal.[9]). Hydrationswärme 0,94 Cal.[9]). Hygroskopisch[9]). Zieht an der Luft Kohlensäure an. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Tetrahydroisochinolin. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung entstehen Phthalsäure, Cinchomeronsäure, Oxalsäure, Ammoniak[10]). Die Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung (Zusatz mit Salzsäure) liefert Phthalimid[11]). Durch Erhitzen mit Kalium auf 170° und nachherigen Zusatz von Alkohol werden Isocarbostyril und Tetrahydroisochinolin gebildet[12]). Mit Wasser gesättigt, nimmt es bei 10° 2 Mol. H_2O auf; bei etwas höherer Temperatur zerfällt dieses flüssige Hydrat[9]).

Salze: Isochinolinchlorhydrat. Wird erhalten durch Zusatz von Salzsäure zu Isochinolin und Eindampfen der Lösung. Bildungswärme[13]). — Saures Isochinolinsulfat $C_9H_7N \cdot H_2SO_4$. Aus alkoholischer Isochinolinlösung und Schwefelsäure. Krystallisiert in Pris-

[1]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2361 [1886].

[2]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 125 [1885]; **5**, 305 [1886].

[3]) C. Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **15**, 300 [1894]. — Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. Kl. 12, Nr. 80 044. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1148.

[4]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 129 [1885]. — S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2362 [1886].

[5]) Vgl. S. 1469.

[6]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 306 [1886].

[7]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 390 [1897].

[8]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 391 [1897].

[9]) Marcel Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1034 [1898].

[10]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 285 [1885].

[11]) Guido Goldschmidt, Monatshefte f. Chemie **9**, 676 [1888].

[12]) Beilstein, Ergänzungsband **4**, 299.

[13]) Marcel Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1035 [1898].

men oder Tafeln aus. Zerfließlich. Schmelzp. 205—206,5° [1]). — Chromat $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$. Nadeln, die sich gegen 150° zersetzen[2]). — Monoisochinolinphosphat $C_9H_7N \cdot H_3PO_4$. Bildet sich beim Erwärmen von Phosphorsäure mit viel Isochinolin. Die klare Lösung scheidet nach einigem Stehen das primäre Salz in feinen farblosen, zu federartigen Gebilden gruppierten Nadeln ab[3]). — Pikrat $C_9H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe, feine Nadeln. Schwer löslich. Schmilzt nach vorangehender Sinterung bei 220—221° [4]), nach Hoogewerff und van Dorp bei 222—223,5° [5]). — Salzsaures Platindoppelsalz $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$. Hellrötlich gelbe feine Nadeln. Wird beim Erhitzen zunächst dunkelrot. Es schmilzt gegen 263 bis 264° oder bei 257—259° (je nach der Art des Erhitzens)[4]). Beim Erhitzen auf 110° geht es bald in das wasserfreie Salz über[2]). — Quecksilbersalz. Weiße Nadeln[6]). Zersetzt sich bei 216° [7]). (Schmelzpunkt nach Pictet und Popovici bei 165° [6]).

Goldsalz scheidet sich aus seiner warmen mit Salzsäure angesäuerten Lösung in kleinen hellgelben Nadeln ab. Schmelzp. 225° [8]). Verbindungen von Isochinolin mit Kupferrhodanid:

$$Cu\begin{matrix}/C_9H_7N-CNS\\ \backslash C_9H_7N-CNS\end{matrix}$$

ein hellgrünes Pulver.

Mit Kupferrhodanür:

$$\begin{matrix}Cu-C_9H_7N-CNS\\ |\\ Cu-C_9H_7N-CNS\end{matrix} + 2\,C_9H_7N$$

Mit Kupferrhodanürrhodanid:

$$\begin{matrix}Cu-C_9H_7N-CNS\\ |\\ Cu-C_9H_7N-CNS\end{matrix} + 2\,C_9H_7N$$

Derivate: Halogenderivate. Man hat zwischen einfachen Additionsprodukten und zwischen Substitutionsprodukten zu unterscheiden. Liegt ein Jodadditionsprodukt vor, so erhält man beim Behandeln mit schwefliger Säure das jodwasserstoffsaure Salz des Ausgangskörpers; handelt es sich um eine Verbindung mit substituiert gebundenem Jod, so wird die letztere durch schweflige Säure nicht beeinflußt[9]).

Isochinolintetrajodid [11]) $C_9H_7J_4N$ (vierfach jodiertes, addiertes Isochinolin). Aus Isochinolin und Jod in Schwefelkohlenstofflösung. Stahlblaue Krystalle. Schmilzt, aus Alkohol + Äther umkrystallisiert, bei 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff. Gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod ab. Durch Lösen in schwefliger Säure und Einengen der Flüssigkeit unter Zusatz von besagter Säure erhält man weiße Krystalle des jodwasserstoffsauren Isochinolins.

Monojodisochinolinbijodid $C_9JH_6J_2N$. Durch Erhitzen am Rückflußkühler von Isochinolin und Jod unter Anwendung eines Halogenüberträgers, von Jodsäure in Wasser. Stahlblaue Krystalle. Schmelzpunkt, aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, 101°. Durch Behandeln mit schwefliger Säure geht es in das jodwasserstoffsaure Monojodisochinolin über. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, hellbraune Nadeln vom Schmelzp. 173°.

Monojodisochinolin. Entsteht durch Kochen mit 10proz. Natronlauge aus letzterwähntem Körper. Krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen weißen Nadeln vom Schmelzp. 99°. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Sublimierbar und destillierbar.

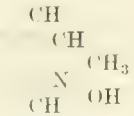
Isochinolindibromid $C_9H_7NBr_2$. Fällt auf Zusatz der berechneten Menge Brom, in Äther oder Chloroform gelöst, zu der in gleichem Lösungsmittel suspendierten Base als gelber Körper aus. Schmelzp. 82° [10]).

Das **bromwasserstoffsaure Monobromisochinolin** $C_9H_7N \cdot HBr \cdot Br_2$ bildet sich u. a. durch Lösen von Isochinolin in einem Überschuß von wässeriger Bromwasserstoffsäure, Ein-

[1]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas. **5**, 306 [1886].
[2]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 127 [1885].
[3]) P. N. Raikow u. P. Schtarbanow, Chem.-Ztg. **25**, 280 [1901].
[4]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2362 [1886].
[5]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 129 [1885].
[6]) Amé Pictet u. S. Popovici, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 733 [1892].
[7]) Carl Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 819 [1895].
[8]) Amé Pictet u. S. Popovici, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 735 [1892].
[9]) Alb. Edinger, Journ. f. prakt. Chemie II, **51**, 204 [1895].
[10]) A. Edinger u. E. Bossung, Journ. f. prakt. Chemie II, **43**, 191 [1891].

dampfen und Zufügen der berechneten Menge Brom. Es bildet sich dann sofort ein roter Krystallbrei. Gibt leicht Brom ab. Schmelzp. gegen 130—135° [1]).

Isochinolinhalogenalkyle. Das Isochinolin addiert als tertiäre Base Alkyljodide unter Bildung von quaternären Ammoniumverbindungen. Diese Ammoniumjodide werden durch Behandeln mit Silberoxyd oder auch durch Erhitzen mit Ätzkali in die entsprechenden Ammoniumhydroxyde, z. B. $C_9H_7N \cdot CH_3OH$



übergeführt. Diese letzteren Verbindungen können leicht durch Abspaltung von Wasser (aus 2 Molekülen) in die quaternären Ammoniumoxyde, wie $(C_9H_7N \cdot CH_3)_2O$, umgewandelt werden [2]).

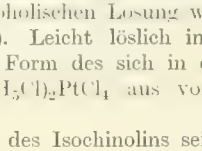
Isochinolinmethyljodid $C_9H_7N \cdot CH_3J$. Entsteht beim Vermischen der Base mit einem Überschuß von Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur. Krystallisiert aus abs. Alkohol in gelben Nadeln, die bei 158—161° bzw. bei 159° [3]) schmelzen.

Isochinolinjodäthylat $C_9H_7N \cdot C_2H_5J$. Wurde durch Vermischen von Isochinolin mit Äthyljodid erhalten. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Äther in Form gelber Blättchen gefällt. Schmelzp. 147° [4]). Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol.

Isochinolinchloräthylat ist in Form des sich in orangeroten, flachen Krystallen abscheidenden Platinsalzes $(C_9H_7NC_2H_5Cl)_2PtCl_4$ aus vorerwähnter Verbindung dargestellt worden [4]).

Von den Oxydationsprodukten des Isochinolins sei hier noch die bereits in der Einleitung S. 1483 erwähnte

Cinchomeronsäure $C_5H_3N \cdot (COOH)_2$

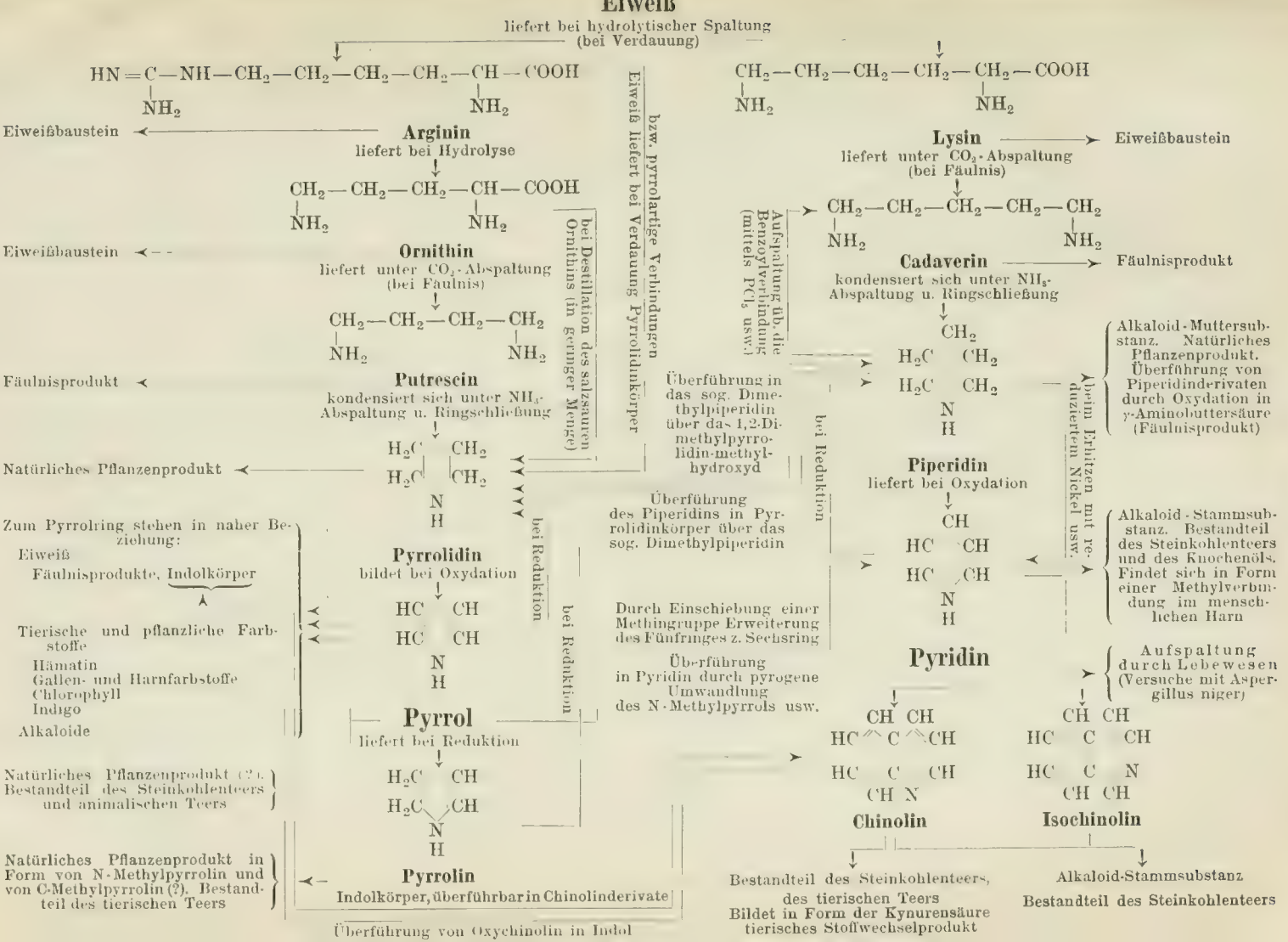


genannt, die für die Alkaloidchemie eine bedeutende Rolle spielt. Sie wurde zuerst aus dem Opiumalkaloid Papaverin isoliert. Sie entsteht ferner ausschließlich bei der Oxydation von Chinin mit Salpetersäure [5]), u. a. auch bei der Oxydation von Cinchonin [6]), Cinchonidin usw., indirekt aus Kotarnin [7]). Aus Isochinolin mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Entsteht auch aus 2, 3, 4-Pyridintricarbonsäure durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung [8]). Zur Darstellung eignet sich die Oxydation des Chinins durch Kochen mit Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,4). — Aus Apochinin durch Kochen mit Salpetersäure [9]). — Scheidet sich aus reinem Wasser in Körnern ab; aus Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, in Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser, in Alkohol; fast unlöslich in Äther; nicht löslich in Chloroform. Schmilzt bei 258—259° mit Gasentwicklung. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in Pyridin. Beim Erhitzen für sich (beim Destillieren) liefert sie Isonicotinsäure = 4-Pyridincarbonsäure und Nicotinsäure = 3-Pyridincarbonsäure.

Beziehungen der heterocyclischen Verbindungen zu Naturprodukten.

Die Beziehungen der heterocyclischen Stammsubstanzen zu wichtigen pflanzlichen und tierischen Produkten mögen hier noch, kurz zusammengefaßt, in einer tabellarischen Aufstellung zum Ausdruck gebracht werden.

[1]) A. Edinger u. E. Bossung, Journ. f. prakt. Chemie II, **43**, 191 [1891].
[2]) Calm-Buchka, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Braunschweig 1891. S. 541.
[3]) A. Claus u. A. Edinger, Journ. f. prakt. Chemie II, **38**, 492 [1888].
[4]) S. Gabriel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2363 [1886].
[5]) Weidel u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1146 [1879].
[6]) Weidel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 76 [1874].
[7]) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1635 [1880].
[8]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **204**, 106 [1880].
[9]) Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1326 [1897].


Eiweiß
liefert bei hydrolytischer Spaltung (bei Verdauung)
HN=C(NH2)—NH—CH2—CH2—CH2—CH2—CH(NH2)—COOH
Eiweißbaustein
Arginin
liefert bei Hydrolyse
CH2(NH2)—CH2—CH2—CH(NH2)—COOH
Eiweißbaustein
Ornithin
liefert unter CO2-Abspaltung (bei Fäulnis)
CH2(NH2)—CH2—CH2—CH2(NH2)
Fäulnisprodukt
Putrescin
kondensiert sich unter NH3-Abspaltung u. Ringschließung
Natürliches Pflanzenprodukt
Pyrrolidin
bildet bei Oxydation
Pyrrol
liefert bei Reduktion
Pyrrolin
Indolkörper, überführbar in Chinolinderivate
Überführung von Oxychinolin in Indol
bei Destillation des salzsauren Ornithins (in geringer Menge)
bzw. pyrrolartige Verbindungen
Eiweiß liefert bei Verdauung Pyrrolidinkörper
bei Reduktion
bei Reduktion
bei Reduktion
Zum Pyrrolring stehen in naher Beziehung:
Eiweiß
Fäulnisprodukte, Indolkörper
Tierische und pflanzliche Farbstoffe
Hämatin
Gallen- und Harnfarbstoffe
Chlorophyll
Indigo
Alkaloide
Natürliches Pflanzenprodukt (?). Bestandteil des Steinkohlenteers und animalischen Teers
Natürliches Pflanzenprodukt in Form von N-Methylpyrrolin und von C-Methylpyrrolin (?). Bestandteil des tierischen Teers
CH2(NH2)—CH2—CH2—CH2—CH2—COOH
Lysin
liefert unter CO2-Abspaltung (bei Fäulnis)
Eiweißbaustein
CH2(NH2)—CH2—CH2—CH2—CH2(NH2)
Cadaverin
kondensiert sich unter NH3-Abspaltung u. Ringschließung
Fäulnisprodukt
Aufspaltung üb. die Benzoylverbindung (mittels PCl5 usw.)
Überführung in das sog. Dimethylpiperidin über das 1,2-Dimethylpyrrolidin-methylhydroxyd
Überführung des Piperidins in Pyrrolidinkörper über das sog. Dimethylpiperidin
Durch Einschiebung einer Methingruppe Erweiterung des Fünfringes z. Sechsring
Überführung in Pyridin durch pyrogene Umwandlung des N-Methylpyrrols usw.
Piperidin
liefert bei Oxydation
Pyridin
Chinolin
Isochinolin
beim Erhitzen mit reduziertem Nickel usw.
Alkaloid-Muttersubstanz. Natürliches Pflanzenprodukt. Überführung von Piperidinderivaten durch Oxydation in γ-Aminobuttersäure (Fäulnisprodukt)
Alkaloid-Stammsubstanz. Bestandteil des Steinkohlenteers und des Knochenöls. Findet sich in Form einer Methylverbindung im menschlichen Harn
Aufspaltung durch Lebewesen (Versuche mit Aspergillus niger)
Bestandteil des Steinkohlenteers, des tierischen Teers
Bildet in Form der Kynurensäure tierisches Stoffwechselprodukt
Alkaloid-Stammsubstanz
Bestandteil des Steinkohlenteers

Es muß hierzu bemerkt werden, daß sich außer den angedeuteten Beziehungen noch andere aufstellen lassen, daß die angeführten aber die wichtigsten und naheliegendsten sind. Zweifellos lassen sich auch verschiedene andere Brücken auf mehr oder weniger kompliziertem Wege, durch Abbau und Synthese, von hochmolekularen Naturprodukten zu den einfachen heterocyclischen Mutterverbindungen oder von diesen zu natürlichen Substanzen schlagen. Außerdem soll noch ausdrücklich betont werden, daß wir durch diese tabellarische Übersicht, teilweise wenigstens, nur auf mögliche Bildungsweisen und auf die nahen genetischen Beziehungen der angeführten Verbindungen hinweisen möchten und nicht etwa zum Ausdruck bringen wollen, daß in der Natur tatsächlich bereits ein lückenloser Zusammenhang der einzelnen Glieder der Kette „Eiweiß—Pyridin—Eiweiß" erwiesen sei.

Die in der Tabelle aufgenommenen heterocyclischen Verbindungen zeichnen sich alle durch einen Gehalt an Stickstoff aus. Außerdem geht aus der Zusammenstellung hervor, daß die heterocyclischen stickstoffhaltigen Grundkörper nahe genetische Beziehungen sowohl zum Eiweiß als auch zu den Alkaloiden aufweisen. Dadurch gelangt in gewissem Grade zum Ausdruck, daß die Alkaloide in engen Zusammenhang mit den Eiweißkörpern gebracht werden können — eine Annahme, die bereits vor 20 Jahren von E. Drechsel[1]) angedeutet worden ist und die neuerdings besonders von Amé Pictet[2]) verfochten wurde. Auch Friedrich Czapek[3]) ließ dieser Annahme eine gewisse Berechtigung widerfahren. Drechsel erhärtete seine Hypothese, indem er darauf hinwies, daß da, „wo Alkaloide im Pflanzenkörper entstehen, auch Eiweiß zugrunde gehe"[1])[3]). Nach der Hypothese von Pictet[2])[4]) ist die Bildung der Pflanzenalkaloide auf zwei aufeinanderfolgende Vorgänge, die voneinander abhängig sind, zurückzuführen, nämlich 1. auf „den Zerfall der komplexen stickstoffhaltigen Gewebsbestandteile, wie Eiweiß, Nucleine, Chlorophyll usw., wobei relativ einfach konstituierte basische Produkte entstehen würden" und 2. auf die „nachträgliche Komplikation der Moleküle dieser Produkte durch Kondensation mit anderen Verbindungen, die sich neben ihnen in der Pflanze vorfinden." Auf Grund dieser Annahme ließe sich auch eine Parallele ziehen zwischen Desassimilation der Pflanze einerseits und des tierischen Organismus andererseits, der sich bekanntlich zahlreicher Stoffe, die er auszuscheiden bestrebt ist, und die den in erster Stufe bei den Pflanzen entstehenden einfachen Zerfallsprodukten, den Protoalkaloiden, zur Seite zu stellen wären, in bequemer Weise in sekundärer Form als Ursäuren z. B., nach Synthetisierung zu betainartigen Körpern usw. zu entledigen vermag. A. Pictet und G. Court[4]) glauben schließlich annehmen zu dürfen, daß die Eiweißstoffe das Ausgangsmaterial für die Protoalkaloide liefern, aus denen dann weiter durch Umformungen (Methylierungen, Kondensationen, Kernerweiterung usw.) die Alkaloide hervorgehen.

Zum Eiweiß können wir übrigens auch die heterocyclischen Verbindungen, die aus dem Steinkohlenteer und dem Knochenöl gewonnen werden, Pyrrolbasen, Pyridin, Chinolin und Isochinolin und Homologe, in genetischen Zusammenhang bringen. Für viele dieser Verbindungen sind bereits, wie die Tabelle anzeigt, Bindeglieder mit dem Eiweiß oder mit Bausteinen desselben nachgewiesen; außerdem läßt schon die Entstehungsweise des Knochenöls und der Steinkohlen oder des Steinkohlenteers auf einen Zusammenhang zwischen diesen Produkten und den Eiweißkörpern schließen.

Nach diesen Betrachtungen, welche die hohe Bedeutung des Eiweißes in biochemischer Hinsicht zur Genüge ersichtlich machen, möge es gerechtfertigt erscheinen, daß wir in unserer Zusammenstellung das Eiweiß an die Spitze gestellt haben.

Als interessant ist ferner hervorzuheben, daß die einfachsten heterocyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen, das fünfgliedrige Pyrrol und das dem Benzol an die Seite zu stellende sechsgliedrige Pyridin, als biochemisch wichtige Substanzen aufgefaßt, außerordentlich verbreitet und bedeutungsvoll sind und gewissermaßen in den Mittelpunkt der Kette Eiweiß—heterocyclische Verbindungen zu stehen kommen.

Daß die heterocyclischen Verbindungen auch in der Natur in nahen Beziehungen zu Substanzen mit offener Kette stehen bzw. in solche übergehen können, deutet der interessante Befund Czapeks[5]) an, der besagt, fand, daß eine Pyridinverbindung, und zwar nicotinsaures Natrium, von Aspergillus niger gut verwertet wird.

[1]) E. Drechsel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3096 [1890].
[2]) Amé Pictet, Pharmaz. Ztg. **1905**, Nr. 85 u. 86.
[3]) Friedrich Czapek, Biochemie d. Pflanzen. Jena 1905. **2**, 273.
[4]) Amé Pictet u. G. Court, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3771 [1907].
[5]) Friedrich Czapek, Biochemie d. Pflanzen. Jena 1905. **2**, 274. — Die Nährlösung, auf der Aspergillus niger gedieh, bestand aus 1% nikotinsauren Natriums und 3% Rohrzucker.

Register.

A.

Acetaldehyd 765.
Acetale 769.
Acetanilid 216.
Acetessigsäure 1088.
Acetobrenzcatechin 871.
Acetobrenzcatechin-3-methyläther 872.
Aceton 783.
Acetonkörper 788.
Acetophenon 862.
Acetopiperon 872.
Acetotoluol 867.
Acetovanillon 872.
Acetoveratron 872.
Acetyl-p-aminophenylarsinsäure 227.
Acetylbenzol 862.
Acetylfuran 890.
Aconitsäure 1171.
Adhatodinsäure 1364.
Adipinketon 889.
Adipinsäure 1138.
Alantolacton 1364.
Albaspidin 898.
Alcornol 739.
Aldehyd aus falschem Camperholzöl 861.
— aus Gingergrasöl 860.
— aus Lemongrasöl 860.
Aldehydalkohol 783.
Aldehyde, aliphatische 752.
— aromatische 808.
Alkohol $C_{23}H_{46}\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$ 459.
aus Bienenwachs 479,
— aus Dacryodes Hexandra 750.
aus Insektenpulver 750.
— aus Japantalg 477.
— aus Raphia Russia 478.
— aus Wollfett 480.
Alkohole aliphatische 369.
— aromatische 705.
— aus Cochenille 492.
— aus Ficus gummiflua 493, 494.
— aus Wollfett 489.
Alkylverbindungen der Metalloide und der Metalle 50.
Allozimtsäure 1239.
Allylalkohol 483.
Allyläther 486.
Allylbrenzcatechin 611.
Allylbromid 127.
Allylchlorid 126.
Allyljodid 127.
Aloesoltetrachlorderivat 704.
Alstol 729.
Alstonin 730.
Ambrain 751.
Ameisensäure 912ff.
Ameisensäurealdehyd 752.
o-Aminobenzoesäure 1203.
o-Aminobenzoylameisensäure 1291.
Aminophenylarsenoxyd 230.
Aminophenylarsinessigsäure 230.
p-Aminophenylarsinsäure 226.
Amygdalinsäure 1365.
Amylalkohol, normaler 442.
d-Amylalkohol 456.
d-Amyläther 458.
Amylen 129.
Anacardsäure 1365.
Anagyrsäure 1365.
Anemonin 1343.
Anemoninsäure 1344.
Anemonsäure 1343
Anethol 598.
Angelicasäure 1030.
Angelicin 744.
Anilin 207.
Anisaldehyd 833.
Anisketon 885.
Anissäure 1268.
Anthemol 492.
Anthracen 344.
Anthracenbromide 351.
Anthracenchloride 350.
Anthracenhydrüre 317.
Anthracensulfosäuren 349.
Anthranilsäure 1203.
Anthranilsäuremethylester 1204.
Antiarol 695.
Antifebrin 216.
d-Äpfelsäure 1153.
i-Äpfelsäure 1154.
l-Äpfelsäure 1149.
Apiol 689.
Apiolsäure 1308.
Arachinsäure 1016.
Aristotelsäure 1365.
Arnidiol 748.
Aromadendrinsäure 1366.
Arsacetin 227, 228.
Arsanilsäure 226.
Arsenäthylverbindungen 74.
Arsenonaphthaline 340.
p-Arsenophenylglycin 230.
Arsenphenylamine 215.
Artemisin 1351.
Asaron 684.
Asaronsäure 1307.
Asarylaldehyd 844.
Ascinsäure 1364.
Asculetin 1318.
Asellinsäure 1037.
Asphalt 9, 16.
Aspidin 895.
Aspidinin 896.
Aspidinol 682, 894.
Aspirochyl 227.
Äthal 475.
Äthan 55.
Äthanol 386.
Äthansäure 930.
Äthansulfosäure 73.
Äther 411.
Ätherschwefelsäure 417.
Äthylalkohol 386.
— Additionsprodukte 410.
Äthylallyläther 486.
Äthyl-n-amylketon 802.
Äthylbromid 63.
Äthylbutan 100.
Äthylchlorid 58
Äthylderivate der Metalle und Metalloide 75.
Äthylen 121.
Äthylenbromid 65.
Äthylenchlorid 59.
Äthylenjodid 71.
Äthyl-guajacol 617.
Äthylidenbromid 66.
Äthylidenchlorid 60.
i-Äthylidenmilchsäure 1057.
d-Äthylidenmilchsäure 1067.
l-Äthylidenmilchsäure 1072.
Äthylisopropenyläther 486.
Äthyljodid 70.
2-Äthylphenol 577.
3-Äthylphenol 578.
Atoxyl 226, 227.
Atripasäure 1182.
Atropasäure 1228.

Axinsäure 1360.
Azelainsäure 1140
Azomethan 50.

B.

Behensäure 1017.
Benzaldehyd 808.
p-Benzochinon 634, 904.
Benzoesäure 1185.
Benzoesäurebenzylester 1192.
Benzoesäuremethylester 1191.
Benzol 157.
α-Benzolhexabromid 181.
β-Benzolhexabromid 181.
α-Benzolhexachlorid 180.
β-Benzolhexachlorid 181.
Benzonitril 1199.
Benzophenon 879.
Benzoylessigsäure 1295.
i-Benzoylhydrocoton 884.
Benzylacetophenon 877.
Benzylalkohol 705.
Benzyläther 708, 709.
Benzylcyanid 1220.
Benzylester 710.
Bergapten 1321.
Bergteer 9.
Bernsteinsäure, gewöhnliche 1127.
Betelphenol 646.
Bisabolen 156.
Bittermandelöl 808.
Bitumina, natürliche 9.
Blätteraldehyd 777.
Blauöl 617.
Blausäure 9, 922ff.
Boheasäure 1366.
Brassidinsäure 1018.
Brein 743.
Brenzcatechin 603.
Brenztraubensäure 1085.
Brenzweinsäure normale 1136.
Bromanethol 602.
Bromäthyl 63.
Brombenzol 187.
Brombenzolsulfonsäure 191.
Brombenzylalkohole 714, 715.
Bromcymole 307, 311.
Bromdurole 314, 316.
Bromisopropylbenzole 283.
Brommesitylene 297.
Bromnaphthaline 337.
Bromnitrobenzole 191.
Bromnitrotoluole 248.
Bromoform 40.
Brompseudocumole 288.
Bromtoluol 244.
Bromtoluolsulfosäure 247.
Bromxylole 260, 268, 276.
Bryonan 116.
Butan, Normal- 86.
— Iso- 88.
Butane 87.
Butanol (1) 432.
Butanon 797.
Buttersäure 958ff.
n-Butylalkohol 432.
Butylen 128.
n-Butyraldehyd 771.

C.

Cadinen 156.
Camphen 155.
Cantharidin 1344.
Caparrapinsäure 1366.
Caprinsäure 959, 995, 996.
Capronsäure 959, 986ff., 992.
n-Capronsäurealdehyd 774.
Caprylalkohol 467.
Caprylsäure 959, 991ff.
Capsuläscinsäure 1366.
Carbolsäure 530.
Carbonate 1103, 1105.
Carlinen 156.
Carminsäure 1360.
Carnaubasäure 1018.
Carnaubylalkohol 478.
Carvacrol 580.
Carvestren 154.
Caryophyllen 156.
Cascarillsäure 1033.
Casimirol 747.
Castorin 751.
Cedren 156.
Cerebrininsäure 1016.
Cerin 721.
Ceropinsäure 1366.
Cerosin 491.
Cerosinsäure 1019.
Ceroten 143.
Cerotinsäure 1020.
Cerylalkohol 479.
Cetylalkohol 475.
Chavibetol 646.
Chavicol 594.
Chekensäure 1367.
Chelidonsäure 1336.
Chinasäure 1309.
Chinolin 1462.
Chinon 634.
p-Chinon 904.
Chinone 904.
Chinovasäure 1367.
Chloralhydrat 770.
Chlorallylalkohol 488.
Chloräthylen 124.
Chlorbenzol 182.
Chlorbenzolsulfonsäure 185.
Chlorbrombenzole 189.
Chlorbrommethane 92.
Chlorbromtoluole 246.
Chlorcymole 305, 311.
Chlordurole 314.
Chlorisopropylbenzol 282.
Chlormesitylene 296.
Chlornaphthaline 335.
Chlornitrobenzol 185.
Chlornitrotoluole 247.
Chloroform 30.
Chlorpseudocumol 288.
Chlortoluol 241.
Chlortoluolsulfonsäure 237, 246.
Chlorxylole 258, 266, 275.
Cholestol 724.
Chortosterin 491.
Chrysen 362.
Cimicinaldehyd 783.
Cimicinsäure 1034.
Cinchol 724.
Citral 778.
Citrapten 1320.
Citronellal 781.
Citronensäure 1174.
Coccerylalkohol 495.
Cocerinsäure 1363.
Cochenille, Alkohole 492.
Cochenillesäure 1362.
Columbosäure 1367.
Coniferylalkohol 735.
Corticinsäure 1368.
Cörulignol 617.
Cotoin 880.
Crassulaceen-Äpfelsäure 1154.
Crescentiasäure 1368.
α-Crotonsäure 1023 ff.
β-Crotonsäure 1026.
Cubebensäure 1368.
Cubebin 736.
Cumalinsäure 1335.
o-Cumaraldehyd 851.
Cumarin 1278.
Cumaron 1282.
o-Cumarsäure 1277.
p-Cumarsäure 1285.
Cumidin 284.
Cuminaldehyd 821.
p-Cuminalkohol 720.
Cuminol 821.
Cuminsäure 1214.
Cumol 281.
Cupreol 723.
Cyanwasserstoff 922ff.
Cyclische Terpene 153.
Cyclopentanon 889.
Cyclopsäure 1368.
Cymidin 308, 312.
p-Cymol 301.
m-Cymol 309.
Cynanchol 702.

D.

Dacryodes-Hexandra-Alkohol 750.
Daphnetin 1316.
Daturadistearin 526.
Daturinsäure 1008.
Decane 107.
Decanaphthen 138
— Iso- 139.
n-Decylaldehyd 776.
Decylensäure 996.
Dekanaphthensäure 12.
Dhurrin 922.
Diacetsäure 1088.
Diacetyl 806.
Dialdehyd 768.
Diamant 1.

Diaminoarsenbenzol 230.
Diaminodioxyarsenobenzol 229.
Dianthracen 317.
Diarachin 1017.
Diasaron 685.
Diäthylbenzol 280.
Diäthyltoluol 317.
α-Dibutyrin 963.
β-Dibutyrin 963.
Dicerotin 1021.
1, 2-Dichlorpropan 78.
Dicyclohexylamin 211.
Dierucin 1044.
Diglyceride 522, 523.
Diglycerin 527.
Dihydrobenzoesäuren 1183.
Dihydropyrrol, α-, β- 1451.
Dihydroxydiaminoarsenobenzol 230.
Diisobutyl 978.
Diisopropyl 970.
Diisovalerin 980.
Dilaurin 998.
α-Dilaurin 998.
Dillapiol 693.
Dillapiolsäure 694.
Dillisoapiol 693.
Dillolapiolsäure 1308.
Dimelissin 1022.
4, 6-Dimethoxycumarin 1320.
2, 3-Dimethylbutan 98.
4, 5-Dimethylcumaron 1285.
4, 6-Dimethylcumaron 1285.
Dimethylfurfurol 860.
Dimethylketon 783.
Dimethylnaphthalin 343.
2, 7-Dimethyloctan 108.
1, 2-Dimethylphendiol (3, 5) 645.
Dimethyl-phloroglucin 683.
α-Dimyristin 1001.
β-Dimyristin 1001.
α-Dioleïn 1040.
β-Diolein 1040.
Dioleostearin 526.
3, 4-Dioxybenzoesäure 1297.
3, 4-Dioxycumarin 1316.
4, 5-Dioxycumarin 1318.
Dioxymalonsäure 1156.
3, 4-Dioxyphenylpropionsäure 1306.
Dioxystearinsäure (vom Schmelzp. 141—143°.) 1081.
9, 10-Dioxystearinsäure 1080.
3, 4-Dioxyzimtsäure 1312.
Dipenten 153.
Diphenolglycerinäther 546.
Diphenyläther 545.
Diphenylharnstoff 218.
Diphenylsulfoharnstoff 219.
α-Dipalmitin 1006.
β-Dipalmitin 1006.
Dipalmitostearin 1012.
α-Distearin 1011.
β-Distearin 1011.
Distyrol 321.
Dithymochinon 592.
Dithymol 588.
Dodecan 111.
Dodekanol (1) 474.
n-Dodekylalkohol 474.
Döglingsäure 1042.
Dokosan 117.
Dotriakontane 120.
Drimyssäure 1368.
Dulcin 559.
Duotal 614.
Duridin, Iso- 316.
Durol 312, 315.
Durolsulfosäuren 313, 316.
Dysodil 9.

E.

Echicerin 739.
Echiretin 741.
Echitein 740.
Echitin 740.
Eikosane 116.
Eikosylalkohol 478.
Elaidinsäure 1041.
Elainsäure 1037.
Eläodistearin 526.
Eläostearinsäure 1048.
Elemicin 689.
Embeliasäure 911.
Erdgas 9.
Erdöl 9.
Erdölfraktionen aus amerik. Erdöl 14.
Erdpech 9.
Erdteer 9.
Erdwachs 9. 16.
Eriodictyol 874.
Eriodictyonsäure 1369.
Erucasäure 1043.
Esdragol 595.
Essigsäure 930 ff.
Essigsäurealdehyd 765.
Eudesmiasäure 1369.
Eugenol 647.
Eugenolmethyläther 654.
Euphorbon 742.

F.

Fenchen 155.
Ferulasäure 1312.
Fettsäuren 912.
Fichtelit 367.
Ficocerylalkohol 493.
Ficus gummiflua, Alkohol 493, 494.
Filicinsäure 683, 890.
Filicinsäurebutanon 683, 893.
Filixsäure 898.
Filmaron 900.
Firpen 154.
Flavaspidinin 896.
Flavaspidsäure 896.
Fleischmilchsäure 1067.
Fluoranthen 359.
Fluoranthenchinon 352.
Fluorbenzol 182.
Fluorkohlenstoff 28.
Fluornaphthalin 334.
Fluoroform 28.
Fluorpseudocumole 288.
Formaldehyd 752.
Formen 23.
Formonitril 922.
Friedelin 749.
Fumarsäure 1144.
Furfurol 852.
Fuselöl 444, 456.

G.

Gadoleinsäure 1043.
Gaidinsäure 1036.
Gallaktinsäure 1363.
Gärungsamylalkohol 444.
Gärungsmilchsäure 1057.
Gaultheriaöl 370, 1250.
Georetinsäure 1377.
Geranial 778.
Geranylbenzoat 1192.
Gingerol 701.
Gingkosäure 1019.
Globulariasäure 1369.
Glutanol 496.
Glutarsäure 1136.
Glutinol 490.
Glycerate 518, 519.
Glycerin 497.
Glycerinäther 527.
Glycerinmonotyrosin 528.
α-β-i-Glycerinsäure 528.
Glycid 527.
Glykoldiacetat des Butylens aus Gärungsbutylalkohol 940.
Glykolsäure 1053.
Glykosyringasäure 738.
Glyoxylsäure 1082.
Graphit 1.
Graphitsäure 1377.
Grenzkohlenwasserstoffe 22.
Grönhartin 695.
Grubengas 23.
Guajacol 611.

H.

Helenin 1364.
Heliotropin 842.
Hemipinsäure 1326.
m-Hemipinsäure 1328.
Hendekatylalkohol, sek. 473.
d-Hendekatylalkohol, sek. 474.
Hendekatylol (2) 473.
Heneikosan 116.
Hentriakontane 119.
Heptadecane 114.
Heptadecylsäure 1008.
Heptakosane 118.
Heptan, Normal- 100.

Heptan, Iso- (2-Methylhexan) 103.
— (Dimethyl-2-4-pentan) 103.
Heptane 100.
Heptanol 464, 466.
2-Heptanon 801.
Heptylalkohol, normaler 464.
— sek. 466.
n-Heptyläther 465.
n-Heptyl-n-octyläther 468.
Hesperinsäure 1369.
Hesperitin 876.
Hesperitinsäure 1313.
Heterocyclische Verbindungen 1378.
Hexachlortoluol 244.
Hexadecane 113.
Hexadecylalkohol 475.
Hexakosane 118.
Hexan, Normal- 93.
— Iso- (2-Methylpentan) 97.
— (3-Methylpentan) 97.
— (2, 3-Dimethylbutan) 98.
— tertiär (2,2-Dimethylbutan) 99.
— (Methyldiäthylmethan) 100.
Hexanaphthen 132.
Hexahaphthencarbonsäure 11.
Hexanol (1) 461.
Hexylalkohol, aktiver 463.
n-Hexylalkohol 461.
α, β-Hexylenaldehyd 777.
Hippokoprosterin 491.
Hirseölsäure 1049.
Holzgeist 373.
Homoeriodictyol 874.
Homogentisinsäure 1303.
Homopiperonal 662.
α-Homopiperonylsäure 1305.
Humulen 156.
Hyänasäure 1019.
Hydrastsäure 1329.
Hydratropasäure 1226.
Hydrazobenzol 205.
Hydrochinon 626.
Hydrochinonessigsäure 1303.
Hydrocotoin 881.
Hydrocumarin 1274.
o-Hydrocumarsäure 1274.
p-Hydrocumarsäure 1275.
α-Hydrojuglon 700.
β-Hydrojuglon 700.
Hydrokaffeesäure 1306.
Hydrovanilloin 738.
1-Hydroxypropylen 483.
Hydrozimtaldehyd 845.
Hydrozimtsäure 1222.
Hypogäasäure 1036.

I.

Icacin 741.
Idrialin 368.
Idryl 359.
Ilicylalkohol 725.
Imidol 1379.
Insektenpulver, Alkohol 750.
Ipecacuanhasäure 1370.
Iretol 694.
Irigenin 877.
Iron 885.
Isanemonsäure 1344.
Isansäure 1052.
Isatin 1291.
Isoalantolacton 1370.
Isoalstonin 730.
Isoamylalkohol 444.
— Additionsprodukte 450.
Isoamyl-d-amyläther 458.
Isoamyläther 450.
Isoamylbenzol 318.
Isoamylcetyläther 476.
Isoanethol 600.
Isoapiol 691.
Isoatropasäuren 1229.
Isobernsteinsäure 1136.
Isobrenzweinsäuren 1138.
Isobuttersäure 968ff.
Isobutylalkohol 437.
— Additionsprodukte 440.
Isobutyl-d-amyläther 458.
Isobutyläther 440.
Isobutylessigsäure 989ff.
Isocerylalkohol 480.
Isocetinsäure 1003.
Isochinolin 1482.
Isocrotonsäure 1026.
Isocymol 309.
Isodurol 315.
Isoelemicin 689.
Isoeugenol 656.
Isoeugenol-methyläther 673.
Isoferulasäure 1313.
Isoiron 886.
Isoheptan 101.
Isohexan 97.
Isohexylalkohol 463.
Isolinusinsäure 1051.
Isolomatiol 698.
Isomyristicin 687.
Isopropylalkohol 428.
Isopropyläther 430.
Isopropyläthyläther 430.
Isopropylbenzol 281.
Isopropylpropyläther 430.
Isosafrol 663.
Isosantonin 1356.
Isovaleraldehyd 772.
Isovaleriansäure 977ff.
Isoxylol 263.
Isozimtsäuren 1238.

J.

Japansäure 1370.
Jasmon 887.
Jecoleinsäure 1043.
Jecorinsäure 1042.
Jervasäure 1336.
Jet 9.
Jodbenzol 193.
Jodbenzolsulfonsäure 196.
Jodcymol 307.
Joddinitrobenzol 197.
Joddurol 315.
Jodisopropylbenzol 283.
Jodmesitylene 299.
Jodnapthalin 339.
Jodnitrobenzol 196.
Jodobenzol 194.
2-Jodoctan 470.
Jodoform 45.
Jodosobenzol 194.
Jodpseudocumole 290.
Jodstyrole 326.
Jodtoluole 248.
Jodxylole 261, 269, 278.
Jonon 887.
Juglon 695, 699.
Juniperinsäure 1078.

K.

Kaffeëlsäure 1371.
Kaffeol 734.
Kakodyl 53.
Keton $C_5H_{11}COC_5H_{11}$ 987.
Ketone, aliphatische 752, 783.
Ketone, aromatische 862.
Ketonsäure $C_{18}H_{34}O_3$ aus Petroselinsäure 1042.
Ketotaririnsäure 1052.
Kohlen, natürliche u. künstliche 1.
Kohlendioxyd 1092.
Kohlenoxyd 1107.
Kohlensäureanhydrid 1092.
Kohlenstoff 1.
Kohlenwasserstoff aus Chrysanthemum cinnerariaefolium 151.
— aus Asclepias syriaca 151.
— $C_{34}H_{70}$ 1010.
Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} 132.
— C_7H_{14} 135.
— C_8H_{16} 136.
— C_9H_{18} 136.
— $C_{10}H_{20}$ 138.
— $C_{11}H_{22}$ 140.
— $C_{12}H_{24}$ 140.
$C_{13}H_{26}$ 140.
— $C_{14}H_{28}$ 141.
$C_{15}H_{30}$ 141.
$C_{16}H_{32}$ 142.
$C_{17}H_{34}$ 142.
$C_{18}H_{36}$ 142.
$C_{19}H_{38}$ 142.
$C_{21}H_{42}$ 142.
— $C_{22}H_{44}$ 142.
$C_{23}H_{46}$ 142.
$C_{24}H_{48}$ 142.
$C_{25}H_{50}$ 143.
$C_{27}H_{54}$ 143.
$C_{30}H_{60}$ 143.
C_7H_{12} 143.
C_8H_{14} 144.
C_9H_{16} 144.
— $C_{10}H_{18}$ 144.

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{20}$ 144.
— $C_{12}H_{22}$ 144.
— $C_{13}H_{24}$ 145.
— $C_{14}H_{26}$ 145.
— $C_{15}H_{28}$ 145.
— $C_{16}H_{30}$ 145.
— $C_{17}H_{32}$ 145.
— $C_{19}H_{36}$ 145.
— $C_{21}H_{40}$ 146.
— $C_{22}H_{42}$ 146.
— $C_{24}H_{26}$ 146.
— $C_{27}H_{52}$ 146.
— $C_{28}H_{54}$ 146.
— $C_{35}H_{68}$ 146.
— C_nH_{2n-4} 146.
— C_6H_8 146.
— $C_{10}H_{16}$ 147.
— $C_{14}H_{24}$ 147.
— $C_{16}H_{28}$ 147.
— $C_{17}H_{30}$ 147.
— $C_{18}H_{32}$ 147.
— $C_{19}H_{34}$ 148.
— $C_{21}H_{38}$ 148.
— $C_{23}H_{42}$ 148.
— $C_{24}H_{44}$ 148.
— $C_{25}H_{46}$ 148.
— $C_{27}H_{50}$ 148.
— C_nH_{2n-6} 148.
— $C_{10}H_{14}$ 148.
— $C_{11}H_{16}$ 149.
— C_nH_{2n-8} 149.
— $C_{11}H_{14}$ 149.
— $C_{27}H_{46}$ 149.
— $C_{29}H_{50}$ 149.
— C_nH_{2n-10} 149.
— $C_{10}H_{12}$ 149.
— $C_{12}H_{14}$ 150.
— C_nH_{2n-16} 150.
— $C_{13}H_{10}$ (Sequoien) 150.
— $(C_4H_3)_n$ 151.
— C_nH_{2n-12} 150.
— $C_{13}H_{14}$ 150.
— aliphatische 8.
— aromatische 157.
— unbestimmter Konstitution 151.
— der Terpenreihe 152.
Korksäure 1000, 1010.
Kosidin 903.
Kosin 901.
Kosotoxin 903.
Kreosol 645.
m-Kresol 568.
o-Kresol 564.
p-Kresol 572.
Kresole 561.
m-Kresolglycerinäther 570.
o-Kresolglycerinäther 566.
p-Kresolglycerinäther 575.
Kynurensäure 1340.

L.

Lactarsäure 1003.
Lactucerol 722, 723.
Laminariasäure 1371.
Lanocerinsäure 1363.
Lanolinalkohol 490.
Lanopalminsäure 1364.
Lapachol 695.
Lapachon 696.
Larixinsäure 1371.
Laserpitin 1030.
n-Laurinaldehyd 777.
Laurinsäure 997ff.
α-Lauro-α-β-dimyristin 1002.
β-Lauro-α-dimyristin 1002.
α-Lauro-α-β-distearin 1012.
β-Lauro-α-distearin 1012.
Leptotrichumsäure 1371.
Leucinsäure 991.
Leukogallol 673.
Lignocerinsäure 1019.
Limen 156.
Limettin 1320.
Limonen 153.
Linksweinsäure 1165.
Linolensäure 1049.
Linolsäure 1047.
Linusinsäure 1051.
Lomatiol 697.
Lupeol 727.
Luteinsäure 1371.
Lycopodiumölsäure 1036.
Lysol 562.

M.

Malonsäure 1124.
Maltha 9.
Mandelsäure 1287.
Mandelsäurenitril 1289.
Margarinsäure 1008.
Marrubiinsäure 1372.
Masopin 738.
Medicagol 478.
Mekonsäure 1337.
Melilotin 1274.
Melilotsäure 1274.
Melissinsäure 1021.
Melissinsäuremyricylalkohol 482.
Melissylalkohol 480.
Mellithsäure 1332.
Mesitylarsine 301.
Mesitylen 292.
Mesoweinsäure 1168.
Mesoxalsäure 1156.
Methacrylsäure 1028.
Methan 23.
Methankohlenwasserstoffe 22.
Methanol 369.
Methansäure 912.
Methoxyconiferin 737.
p-Methoxysalicylaldehyd 836.
m-Methoxysalicylsäuremethylester 1251.
o-Methoxyzimtaldehyd 851.
p-Methoxyzimtaldehyd 852.
p-Methoxyzimtsäureäthylester 1286.
Methylalkohol 369.
Methylalkohol, Additionsprodukte 382.
Methyl-d-amyläther 458.
Methylamylcarbinol 466.
Methyl-n-amylketon 801.
Methylanthranilsäuremethylester 1206.
Methylarsenverbindungen 52.
Methyläther 383.
Methyläthyläther 416.
Methyläthylessigsäure 983ff., 976.
Methyläthylketon 797.
Methyläthylpropionsäure 991.
Methyläthyl-propylalkohol 463.
4-Methylbenzoesäure 1211.
Methylbenzoyl 862.
Methylbromid 39.
2-Methylbutanol (1) 456.
2-Methylbutanol (4) 444.
Methylbutanon 800.
Methyl-n-butyläther 436.
Methylchavicol 595.
Methylchlorid 29.
Methylcyclohexan 135.
Methyldiäthylmethan 100.
Methylenbromid 40.
Methylenchlorid 30.
Methylenfluorid 28.
Methylenjodid 44.
Methylfilicinsäure 892.
Methylfluorid 28.
Methylfurfurol 858.
Methylheptenon 804.
Methylheptyläther 465.
Methyl-sec-heptyläther 467.
d-Methyl-n-heptylcarbinol 472.
Methyl-n-heptylketon 803.
Methyl-n-hexylcarbinol 469, 472.
Methylhydrocotoin 883.
Methylisoamyläther 451.
Methylisobutyläther 440.
Methylisopropylketon 800.
Methyljodid 43.
2-Methyl-5-methylalfuran 858.
Methylnaphthalin 341, 342.
Methyl-p-nitrosoanilin 221.
α-Methylnonyläther 472.
Methyl-n-nonylcarbinol 473.
d-Methyl-n-nonylcarbinol 474.
Methyl-n-nonylketon 803.
Methyl-n-octyläther 468.
Methylpentamethylen 134.
3-Methylpentan 97.
Methylphosphinverbindungen 52.
Methylphenole 561.
Methylphenylketon 862.
Methyphloroglucin 681.
Methylphloroglucin-butanon 682.
Methylphloroglucin-methyl-äther-butanon 682.
Methyl(-β-)-phloroglucin-methyläther 682.

Methylpropyläther 426.
Methylpropylketon 799.
Methylprotocotoin 884.
Methylpyridin 1429.
Methylstibinverbindungen 54.
Methyl- und Äthylsynthesen im Organismus 51.
Methysticinsäure 1316.
Micromerol 701.
d-Milchsäure 1067.
i-Milchsäure 1057.
l-Milchsäure 1072.
Mochylalkohol 725.
Monoacetin 940.
Monoarachin 1017.
α-Monobutyrin 958, 963.
Monocerotin 1021.
Monoformin 920.
Monoglyceride 522.
α-Monolaurin 998.
β-Monolaurin 998.
Monomelissin 1022.
Monomyristin 1001.
α-Monoolein 1039.
α-Monopalmitin 1006.
β-Monopalmitin 1006.
α-Monostearin 1011.
Muconsäure 1147.
Muskon 888.
Myrcen 152.
Myricylalkohol 480.
Myricylpalmitat 1004, 1006.
Myriogynesäure 1372.
Myristicin 686.
Myristinaldehyd 777.
Myristinsäure 999ff.
α-Myristo-αβ-dilaurin 1002.
β-Myristo-α-dilaurin 1002.
α-Myristo-αβ-distearin 1012.
β-Myristo-α-distearin 1012.
Myrrholsäure 1372.

N.

Naphthalin 326.
Naphthalinhydrüre 329.
Naphthalinsulfosäure 331.
Naphthene 131.
Naphthensäuren 11.
Napthochinon 330, 695.
Naphthylborsäure 341.
Naphthylphosphine 340.
Naringenin 874.
Neurostearinsäure 1015.
Nitrobenzol 174, 202.
Nitroxylole 256, 265, 274.
Nonadecane 115.
Nonane 106.
Nonanol (1) 471.
Nonanol (2) 472.
2-Nonanon 803.
Nonokosane 119.
Nononaphthen 136.
Nononaphthensäure 12.
n-Nonylaldehyd 775.
n-Nonylalkohol 471.
Nonylalkohol, sek. 472.
d-Nonylalkohol, sek. 472.
2-Nonylen 472.
Nopinen 154.

O.

Ocimen 152.
Octadecylalkohol 477.
Octan, Normal- 104.
Octane 104.
Octanol (1) 467.
Octanol (2) 469.
3-Octanon 802.
Octodecane 115.
Octokosane 119.
Octonaphthen 136.
α-Octonaphthensäure 12.
n-Octylaldehyd 775.
Octylalkohol 992.
— normaler 467.
— sekundärer 469.
n-Octyläther 468.
Oenocarpol 529.
Olefine 121.
Olefinische Terpere 152.
Oleinsäure 1037.
Olenitol 704.
Oleodipalmitin 526, 1040.
Oleodistearin 526, 1040.
β-Oleo-α-distearin 1040.
Oleopalmitobutyrin 527.
Ölsäure 1037.
Önanthaldehyd 774.
Önanthalkohol 464.
Önanthol 993.
Onocerin 749.
Onocerinsäure 1372.
Onocol 749.
Opheliasäure 1373.
Opiansäure 1322.
Orcein 644.
Orcin 639.
β-Orcin 644.
Ostruthin 861.
Oxalsäure 1114.
Oxalursäure 1123.
m-Oxyacetophenon 869
o-Oxyacetophenon 867.
p-Oxyacetophenon 869.
o-Oxyacetophenonmethyläther 868.
m-Oxybenzaldehyd 830.
o-Oxybenzaldehyd 825.
p-Oxybenzaldehyd 830.
m-Oxybenzoesäure (Anmerkg.) 1266.
o-Oxybenzoesäure 1241.
p-Oxybenzoesäure 1266.
o-Oxybenzylalkohol 730.
Oxybernsteinsäure 1149.
α-Oxybuttersäure 968.
β-Oxybuttersäure 1073.
γ-Oxybuttersäure 968.
Oxycaprinsäure 979, 1036.
α-Oxycapronsäure 973, 989.
γ-Oxycapronsäure 988, 989.
d-Oxycapronsäure 989.
α-Oxycaprylsäure 993.
Oxycerotinsäure 1373.
γ-Oxy-β-chinolincarbonsäure 1340.
α-Oxycerotinsäure 1021.
Oxycitronensäure 1181.
Oxyfettsäuren 1053.
α-Oxyglutarsäure 1156.
Oxyhydrosorbinsäureanhydrid 1078.
α-Oxyisobuttersäure 969, 972, 973, 1029.
α-Oxyisocapronsäure 991.
α-Oxyisovaleriansäure 982.
β-Oxyisovaleriansäure 983.
α-Oxylapachol 697.
β-Oxylapachol 698.
Oxy-β-lapachon 698.
α-Oxylaurinsäure 999.
12-Oxylaurinsäure 1076.
Oxyleucotin 884,
Oxymargarinsäure 1078.
α-Oxymelissinsäure 1022.
Oxymyristinsäure 1077.
α-Oxymyristinsäure 1003.
5-Oxy-α-naphthochinon 699.
α-Oxypalmitinsäure 1007.
16-Oxypalmitinsäure 1078.
β-Oxypelargonsäure 995.
Oxypentadecylsäure 1077.
p-Oxyphenylessigsäure 1272.
p-Oxyphenylpropionsäure 1275.
α-Oxypropionsäure 1057.
Oxinsäuren, aliphatische 1053.
α-Oxysantonin 1350.
β-Oxysantonin 1351.
γ-Oxysantonin 1351.
α-Oxystearinsäure 1015.
10-Oxystearinsäure 1015.
11-Oxystearinsäure 1015.
Oxythymochinon 593.
Oxythymol 593.
Oxytricarballylsäure 1134.
α-Oxyvaleriansäure 975, 976.
β-Oxyvaleriansäure 976.
γ-Oxyvaleriansäure 976.
γ-Oxyvaleriansäureanhydrid 1076.
o-Oxyzimtsäure 1277.
p-Oxyzimtsäure 1285.
Ozokerit, 16.

P.

Paeonol 870.
Palmitinsäure 1003ff.
Palmitodistearin 526.
α-Palmitodistearin 1013.
(β?)-Palmitodistearin 1013.
Palmitooleostearin 527.
Paltreubin 745.
Panicol 702.
Paraasaron 685.

Paracotol 702.
Paraffine 14, 22.
Parasorbinsäure 1078.
Paraweinsäure 1165.
Pelargonsäure 994f.
Pentabromtoluol 246.
Pentadekanapthensäure 13.
Pentadecane 113.
Pentakosane 118.
Pentamethylen (Cyclopentan) 132.
Pentamethylenimid 1431.
Pentan, normal 89.
— sekundär 91.
— tertiär 93.
Pentane 89.
Pentanol (1) 442.
Pentanon 799.
Pentatriakontane 120.
Pentazan 1406.
Pentazodien 1379.
Penten-2-Säure 1 975.
Perbromäthan 68.
Perbrombenzol 189.
Perchloräthan 62.
Perchlorbenzol 185.
Perezon 13.
Pertusaren 151.
Perillaaldehyd 824.
Petersilienölapiolsäure 1308.
Petersiliencampher 689.
Petroleum 13ff.
Petroselinsäure 1042.
Phaseolunatin 922.
Phaseolunatinsäure 1374.
Phasol 746.
Phellandral 823.
Phellandren 153.
Phellonsäure 1373.
Phellylalkohol 721.
Phenacetin 559, 946.
Phenacetursäure 1218.
Phenanthren 353.
Phenanthrenchinon 354.
Phenanthrensulfosäure 355.
p-Phenetidin 558.
Phenetol 544.
Phenol 530.
— $C_{15}H_{10}O_6$ 703.
Phenolate 541.
Phenole 530.
Phenolglycerinäther 545.
Phenoxytrichlorhydrin 165.
β-Phenylacrylsäure 1230.
Phenylarsine 198.
Phenyläthylalkohol 719.
γ-Phenylbuttersäure 1226.
Phenylcyanid 1199.
Phenylessigsäure 1216.
Phenylessigsäurenitril 1220.
Phenylglykolsäure 1287.
Phenylharnstoff 218.
Phenylisocyanat 219.
Phenylphosphine 197.
α-Phenylpropionsäure 1226.
β-Phenylpropionsäure 1222.
Phenylpropionsäuren 1222.
Phenylpropylalkohol 720.
Phloionsäure 1374.
Phloracetophenon 873.
Phloracetophenondimethyläther 873.
Phloraspin 896.
Phloretin 877.
Phloroglucid 680.
Phloroglucin 674.
m-Phlorol 578.
o-Phlorol 577.
Phosphinäthylverbindungen 74.
Phosphorphenylamine 214.
Physetölsäure 1035.
Phytolaccasäure 1374.
Pikrinsäure 554.
Pikrylchlorid 179.
Pinen 154.
Piperidin 1431.
Piperidinsäure 968.
Piperinsäure 1315.
Piperonal 842.
Piperonylalkohol 735.
Piperonylsäure 1302.
Pipitzahoinsäure 1374.
Pisangcerylalkohol 474.
Plumeriasäure 1316.
Podophyllsäure 1375.
Polycarbonsäuren, aliphatische 1053.
Polymethylene, cyclische 131.
(Naphthene) C_nH_{2n} 131.
— — (Naphthylene) C_nH_{2n-2} 143.
Pratensol 703.
Pratol 703.
Propan 77.
Propenyl-2, 3, 4, 5-tchamethoxybenzol 694.
Propionsäure 951ff.
Propylalkohol 951.
— Additionsprodukte 425.
— normaler (primärer 420).
— sekundärer 428.
n-Propylallyläther 486.
Propyl-d-amyläther 458.
Propyläther 425.
n-Propyl-n-butyläther 436.
Propylchlorid 177.
Propylen 125.
Propyl-guajacol 617.
n-Propyl-n-heptyläther 465.
Propylisoamyläther 451.
Propyl-isopropyläther 426.
n-Propyl-n-octyläther 468.
Proteasäure 1375.
Protocatechualdehyd 837.
Protocatechualdehyd-3-methyläther 837,
Protocatechusäure 1297.
Protocotoin 882.
Protokosin 902.
Prunetin 878.
Pseudocumol 285.
Pseudocumylarsine 292.
Pseudocumylphosphine 291.
Psyllasäure 1022.
Psyllostearylalkohol 482.
Pyren 360.
Pyridin 1414.
Pyrogallol 667.
Pyromellithsäure 1330.
Pyrrol 1379.
Pyrrolidin 1406.
Pyrrolin 1401.
Pyruvinsäure 1085.

Q.

Quebrachol 723.
Quecksilbermesityl 300.
Quecksilbermethyl 55.
Quecksilbernaphthyle 340.
Quecksilberphenyl 201.
Quecksilberpseudocumyl 292.
Quecksilbertolyl 254.
Quecksilberxylyl 263, 271.
Quercetinsäure 1375.

R.

Rapinsäure 1041.
Resacetophenon 870.
Resorcin 617.
Reten 365.
Retenchinon 366.
Rhamnol 747.
Rhinacanthin 860.
Rhizocholsäure 1331.
Richardsonsches Gesetz 375, 395, 421, 434, 438, 447, 461, 464, 467.
Ricinolsäure 1079.

S.

Sabinen 155.
Sabininsäure 1076.
Saccharin 235.
Safrol 660.
Salicylaldehyd 825.
Salicylsäure 1241.
Salicylsäuremethylester 1250.
Saligenin 730.
Saliretacin 733.
Saliretin 732.
Salireton 733.
Salvarsan 229.
Santalene 156.
Santalon 888.
Santen 152.
Santonige Säure 1353.
Santonin 1348.
Santonsäure 1355.
Säure $CH_3CH : CHCHOHCH_2COOH$ 1045.
— $C_{16}H_{30}O_3$ 1376.
— $C_{21}H_{42}O_3$ 1376.
— $C_{10}H_{18}O_2$ aus Bourbongeraniumöl 1033.
— $C_{11}H_{18}O_4$ aus Cascarillsäure 1033.

Säure $C_{12}H_{22}O_2$ aus Cochenillefett 1034.
— $C_{14}H_{26}$ aus Cochenillefett 1034.
— $C_{15}H_{30}O_3$ aus Convolvulin 983.
— $C_6H_{10}O_2$ aus Crotonöl 1033.
— $C_{16}H_{30}O_2$ aus Dorschleberöl 1035.
— $C_{15}H_{28}O_2$ aus Eriodictyom glutinosum 1035.
— $C_{12}H_{22}O_2$ aus Hefefett 1034.
— $C_{18}H_{34}O_2$ aus Hefefett 1042.
— aus Quittensamen 1376.
Säuren der aliphatischen Reihe 912.
— der aromatischen Reihe 1153.
Schwefeläther 411.
Schwefelhaltige Verbindungen des Petroleums 13.
Sebacinsäure 1142.
Sedanolid 1184.
Sedanolsäure 1184.
Sedanonsäure 1185.
Selenäthylverbindungen 73.
Selenmethyl 51.
Seneciosäure 1033.
Sequoien 150.
Sesquiterpen aus Citronellöl 155.
— aus Birkenrindenöl 156.
Shikimisäure 1306.
Siliciumtetramethyl 54.
Siliciumtetraphenyl 200.
Siliciumtetratolyl 253.
Silvestren 154.
Sinapinsäure 1321.
Solanthsäure 1376.
Sorbinsäure 1045.
Spirarsyl 230.
Stearinsäure 1008 ff.
α-Stearo-α-β-dilaurin 1011.
β-Stearodilaurin 1011.
Stearodipalmitin 526.
α-Stearodipalmitin 1012.
β-Stearodipalmitin 1012.
α-Stearo-α'laurin 527.
α-Stearo-β-lauro-α'-myristin 527.
α-Stearo-α'-myristin 527.
α-Stearo-β-myristo-α'laurin 527.
Stickstoffhaltige Verbindungen des Petroleums 13.
Stycerinverbindungen 727.
Styracin 1234.
Styrol 319.
Styron 726.
Suberinsäure 1376.
Succisteren 151.
Sumpfgas 23.
Sycocerylalkohol 722.
Syringenin 738.
Syringin 737.

T.

Taigusäure 695.
Tanacetumölsäure 1036.
Tarchonylalkohol 842.
Taririnsäure 1051.
Tectochinon 910.
Telfairiasäure 1048.
Telluräthylverbindungen 73.
Tellurmethyl 51.
Terpene 131, 152.
Terpinen 153.
Terpinolen 153.
Tetrabromkohlenstoff 42.
Tetrachlorkohlenstoff 36.
Tetrachlortoluol 244.
Tetradecan 112.
Tetrahydrocuminaldehyd 823.
Tetrahydropyrrol 1406.
Tetrakosane 118.
2, 3, 4, 5-Tetramethoxybenzoesäure 1309.
Tetramethylenimin 1406.
Tetramethylnaphthalin 343.
Tretamethylpropan 103.
Tetraoxysäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ 1048.
Tetratriakontane 120.
Tetrolsäure 1026.
Thapsiasäure 1143.
Thionaphthalin 339.
Thionylanilin 214.
Thymochinon 591, 908.
Thymohydrochinon 593.
Thymol 584.
Tiglinsäure 1031.
Toluidin 248, 250.
Toluol 231.
α-Toluylsäure 1216.
m-Toluylsäure 1214.
o-Toluylsäure 1214.
p-Toluylsäure 1211.
Tolylarsine 252.
Tolylphosphine 252.
Tolylstibine 253.
Traubensäure 1165.
Triacetin 940.
Triakontan 1005.
Triarachin 1017.
Tribrassidin 1044.
Tributyrin 523, 963.
Tricaprin 996.
Tricaproin 988.
Tricaprylin 993.
Tricarballylsäure 1170.
Trichlortoluol 243.
Tricerotin 1021.
Tridecan 112.
Trierucin 525, 1044.
Triglyceride 523—525.
Triglycerin 527.
Triisovalerin 980.
Triketon $C_{12}H_{18}O_3$ 965.
Trikosane 117.
Trilaurin 524, 999.
Trimelissin 1022.
α-Trimellithsäure 1329.
2, 4, 5-Trimethoxybenzaldehyd 844.
Trimethylnaphthalin 343.
Trimethylphenylammoniumhydroxyd 223.
Trimethylphloroglicin 683.
Trimyristin 524, 1002.
Trinitrobenzol 178.
Trinitrotoluol 240.
Triolein 524, 1040.
Trioxystearinsäure 1082.
Tripalmitin 524, 1006.
Tripetroselin 1042.
Triphenylstibin 199.
Triricinolein 1080.
Tristearin 524, 1011.
Tritaririn 1052.
Tuberon 888.
Turmerinsäure 1376.

U.

Umbelliferon 1314.
Umbelliferon-7-methyläther 1314.
Undecan 110.
Undecanaphthensäure 13.
2-Undecanon 803.
2-Undecylen 473.
Urogol 704.
Urson 744.
Urushin 702.
Urushinsäure 702.
Urushiol 702.

V.

Valeraldehyd 1049.
Valeriansäure 973 ff., 1049.
γ-Valerolacton 1076.
Vanillin 837.
Vanillinsäure 1299.
Vanillylalkohol 734.
Vaselin, Vasogene, Vasol 15.
Veratrin 1031.
Veratrol 607.
Veratrumaldehyd 841.
Veratrumsäure 1300.
Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ 934.
— $(C_{19}H_{12}O_{10})_x$ 904.
— von Cotoin mit Oxyphenylcumalin 881.
— von Cotoin mit Phenylcumalin 881.
Vetiven 156.
Vinilbenzol 319.
Vitin 746.
Vitoglykol 496.
Vitol 490.

W.

d-Weinsäure 1158.
i-Weinsäure 1168.
l-Weinsäure 1165.

r-Weinsäure 1165.
Weinstein 1162.
Wollfettalkohole 489.
Wismuttricumyl 285.
Wismuttrimethyl 54.
Wismuttriphenyl 199.
Wismuttritolyl 253.

X.

Xanthogallol 673.
Xanthogenessigsäure 951.
Xanthomicrol 701.
1, 2, 4-Xylenol 578.
1, 3, 4-Xylenol 579.
1, 3, 5-Xylenol 580.
Xylidine 261, 279.
o-Xylol 254.
m-Xylol 263.
p-Xylol 271.
Xylolhexachlorid 258.
Xylolalkohol 719.
Xylylarsine 271, 280.
Xylylphosphine 270, 280.

Y.

Yangonasäure 1307.

Z.

Zimtalkohol 726.
Zimtaldehyd 846.
Zimtsäure 1230.
Zimtsäurebenzylester 1234.
Zimtsäureäthylester 1233.
Zimtsäuremethylester 1232.
Zimtsäurestyrylester 1234.
Zingiberen 156.
Zinkmethyl 54.
Zinntetramethyl 54.
Zinntetraphenyl 201.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

QP 512 A33 Bd.1 Hälfte 2

Abderhalden, Emil
Biochemisches Handlexikon

Biological & Medical

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY